



普通高等教育“十一五”国家级规划教材



卫生部“十一五”规划教材

全国高等医药教材建设研究会规划教材

全国高等学校教材

供基础、临床、预防、口腔医学类专业用

# 有机化学

第 7 版

主 编 吕以仙

副主编 陆 阳



人民卫生出版社



全国高等学校教材

供基础、临床、预防、口腔医学类专业用

- |                  |                     |
|------------------|---------------------|
| 1. 医用高等数学 / 第5版  | 27. 传染病学 / 第7版      |
| 2. 医学物理学 / 第7版   | 28. 眼科学 / 第7版       |
| 3. 基础化学 / 第7版    | 29. 耳鼻咽喉头颈外科学 / 第7版 |
| ★ 4. 有机化学 / 第7版  | 30. 口腔科学 / 第7版      |
| 5. 医学生物学 / 第7版   | 31. 皮肤性病学 / 第7版     |
| 6. 系统解剖学 / 第7版   | 32. 核医学 / 第7版       |
| 7. 局部解剖学 / 第7版   | 33. 流行病学 / 第7版      |
| 8. 组织学与胚胎学 / 第7版 | 34. 卫生学 / 第7版       |
| 9. 生物化学 / 第7版    | 35. 预防医学 / 第5版      |
| 10. 生理学 / 第7版    | 36. 中医学 / 第7版       |
| 11. 医学微生物学 / 第7版 | 37. 计算机应用基础 / 第4版   |
| 12. 人体寄生虫学 / 第7版 | 38. 体育 / 第4版        |
| 13. 医学免疫学 / 第5版  | 39. 医学细胞生物学 / 第4版   |
| 14. 病理学 / 第7版    | 40. 医学分子生物学 / 第3版   |
| 15. 病理生理学 / 第7版  | 41. 医学遗传学 / 第5版     |
| 16. 药理学 / 第7版    | 42. 临床药理学 / 第4版     |
| 17. 医学心理学 / 第5版  | 43. 医学统计学 / 第5版     |
| 18. 法医学 / 第5版    | 44. 医学伦理学 / 第3版     |
| 19. 诊断学 / 第7版    | 45. 临床流行病学 / 第3版    |
| 20. 医学影像学 / 第6版  | 46. 康复医学 / 第4版      |
| 21. 内科学 / 第7版    | 47. 医学文献检索 / 第3版    |
| 22. 外科学 / 第7版    | 48. 卫生法 / 第3版       |
| 23. 妇产科学 / 第7版   | 49. 医学导论 / 第3版      |
| 24. 儿科学 / 第7版    | 50. 全科医学概论 / 第3版    |
| 25. 神经病学 / 第6版   | 51. 麻醉学 / 第2版       |
| 26. 精神病学 / 第6版   | 52. 急诊医学            |

策划编辑… 龚天舒 曹锦花  
责任编辑… 曹锦花 高 博  
封面设计… 郭 森  
版式设计… 郭 森 李秋高 何美玲



ISBN 978-7-117-10066-3



9 787117 100663 >

定价(含光盘): 39.00 元



普通高等教育“十一五”国家级规划教材  
卫生部“十一五”规划教材  
全国高等医药教材建设研究会规划教材

全国高等学校教材  
供基础、临床、预防、口腔医学类专业用

# 有机化学

第 7 版

主 编 吕以仙

副主编 陆 阳

编 者 (以姓氏笔画为序)

邓 健 (南华大学)

叶 玲 (首都医科大学)

刘俊义 (北京大学医学部)

刘晓冬 (吉林大学)

吕以仙 (北京大学医学部)

李柱来 (福建医科大学)

余 瑜 (重庆医科大学)

陆 阳 (上海交通大学医学院)

张喜轩 (中国医科大学)

张静夏 (中山大学)

张鲁雁 (复旦大学)

庞 华 (山东大学)

罗美明 (四川大学)

夏淑贞 (华中科技大学)

人民卫生出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学/吕以仙主编. —7 版. —北京:  
人民卫生出版社, 2008. 6

ISBN 978-7-117-10066-3

I. 有… II. 吕… 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 (2008) 第 042010 号

本书本印次封底贴有防伪标。请注意识别。

有机化学  
第 7 版

主 编: 吕以仙

出版发行: 人民卫生出版社(中继线 010-67616688)

地 址: 北京市丰台区方庄芳群园 3 区 3 号楼

邮 编: 100078

网 址: <http://www.pmph.com>

E-mail: [pmph@pmph.com](mailto:pmph@pmph.com)

购书热线: 010-67605754 010-65264830

印 刷: 潮河印业有限公司

经 销: 新华书店

开 本: 787×1092 1/16 印张: 20.5

字 数: 550 千字

版 次: 1978 年 10 月第 1 版 2008 年 6 月第 7 版第 49 次印刷

标准书号: ISBN 978-7-117-10066-3/R·10067

定价(含光盘): 39.00 元

版权所有, 侵权必究, 打击盗版举报电话: 010-87613394

(凡属印装质量问题请与本社销售部联系退换)



# 全国高等学校五年制临床医学专业 第七轮 规划教材修订说明

全国高等学校五年制临床医学专业卫生部规划教材从第一轮编写出版至今已有30年的历史。几十年来,在卫生部的领导和支持下,以裘法祖院士为代表的一大批有丰富临床和教学经验、有高度责任感的老教授和医学教育家参与了本套教材的创建和每一轮的修订工作,使我国的五年制临床医学教材不断丰富、完善与更新,形成了一套课程门类齐全、学科系统优化、内容衔接合理的规划教材。本套教材为推动我国医学教育事业的改革和发展做出了历史性巨大贡献。正如老一辈医学教育家亲切地称这套教材是中国医学教育的“干细胞”教材;由她衍生出了八年制和研究生两套规划教材。今天,全国一大批在临床教学、科研、医疗第一线的中青年教授、学者继承和发扬了老一辈的优良传统,积极参与了本套第七轮教材的修订和建设,并借鉴国内外医学教育教学的经验和成果,不断完善和提升编写的水平和质量,已逐渐将每一部教材打造成了精品,使第七轮教材更加成熟、完善和新颖。

**第七轮教材的修订从2006年5月开始,其修订和编写特点如下:**

●在全国广泛、深入调研基础上,总结和汲取了前六轮教材的编写经验和成果,尤其是对一些不足之处进行了大量的修改和完善,并在充分体现科学性、权威性的基础上,更考虑其全国范围的代表性和适用性。

●依然坚持教材编写“三基、五性、三特定”的原则。

●内容的深度和广度严格控制在五年制教学要求的范畴,精练文字压缩字数,以更适合广大五年制院校的要求,减轻学生的负担。

●在尽可能不增加学生负担的前提下,提高印刷装帧质量,根据学科需要,部分教材改为双色印刷、彩色印刷,以提升教材的质量和可读性。

●适应教学改革的需求,实现教材的系列化、立体化建设,本轮大部分教材配有《学习指导与习题集》、《实验指导》、《教师用书》以及配套光盘等,且与教材同期出版。

第七轮教材共52种,新增1种,即《急诊医学》。全套教材均为卫生部“十一五”规划教材,绝大部分为普通高等教育“十一五”国家级规划教材,分两批于2008年出版发行。

# 第七轮 教材目录

1. 医用高等数学 / 第5版 主编 张选群
2. 医学物理学 / 第7版 主编 胡新珉
3. 基础化学 / 第7版 主编 魏祖期
4. 有机化学 / 第7版 主编 吕以仙
5. 医学生物学 / 第7版 主编 傅松滨
6. 系统解剖学 / 第7版 主编 柏树令
7. 局部解剖学 / 第7版 主编 彭裕文
8. 组织学与胚胎学 / 第7版 主编 邹仲之 李继承
9. 生物化学 / 第7版 主编 查锡良
10. 生理学 / 第7版 主编 朱大年
11. 医学微生物学 / 第7版 主编 李 凡 刘晶星
12. 人体寄生虫学 / 第7版 主编 李雍龙
13. 医学免疫学 / 第5版 主编 金伯泉
14. 病理学 / 第7版 主编 李玉林
15. 病理生理学 / 第7版 主编 金惠铭 王建枝
16. 药理学 / 第7版 主编 杨宝峰
17. 医学心理学 / 第5版 主编 姚树桥 孙学礼
18. 法医学 / 第5版 主编 王保捷
19. 诊断学 / 第7版 主编 陈文彬 潘祥林
20. 医学影像学 / 第6版 主编 吴恩惠 冯敢生
21. 内科学 / 第7版 主编 陆再英 钟南山
22. 外科学 / 第7版 主编 吴在德 吴肇汉
23. 妇产科学 / 第7版 主编 乐 杰
24. 儿科学 / 第7版 主编 沈晓明 王卫平
25. 神经病学 / 第6版 主编 贾建平
26. 精神病学 / 第6版 主编 郝 伟
27. 传染病学 / 第7版 主编 杨绍基 任 红
28. 眼科学 / 第7版 主编 赵堪兴 杨培增
29. 耳鼻咽喉-头颈外科学 / 第7版 主编 田勇泉
30. 口腔科学 / 第7版 主编 张志愿
31. 皮肤性病学 / 第7版 主编 张学军
32. 核医学 / 第7版 主编 李少林 王荣福
33. 流行病学 / 第7版 主编 王建华
34. 卫生学 / 第7版 主编 仲来福
35. 预防医学 / 第5版 主编 傅 华
36. 中医学 / 第7版 主编 李家邦
37. 计算机应用基础 / 第4版 主编 邹赛德
38. 体育 / 第4版 主编 裴海泓
39. 医学细胞生物学 / 第4版 主编 陈誉华
40. 医学分子生物学 / 第3版 主编 药立波
41. 医学遗传学 / 第5版 主编 左 伋
42. 临床药理学 / 第4版 主编 李 俊
43. 医学统计学 / 第5版 主编 马斌荣
44. 医学伦理学 / 第3版 主编 丘祥兴 孙福川
45. 临床流行病学 / 第3版 主编 王家良 王滨有
46. 康复医学 / 第4版 主编 南登崑
47. 医学文献检索 / 第3版 主编 郭继军
48. 卫生法 / 第3版 主编 赵同刚
49. 医学导论 / 第3版 主编 文历阳
50. 全科医学概论 / 第3版 主编 杨秉辉
51. 麻醉学 / 第2版 主编 曾因明
52. 急诊医学 主编 沈 洪

## 全国高等学校临床医学专业第五届教材评审委员会

名誉主任委员 裘法祖

主任委员 陈灏珠

副主任委员 龚非力

委 员 (以姓氏笔画为序)

于修平 王卫平 王鸿利 文继舫 朱明德 刘国良 李焕章 杨世杰

张肇达 沈 悌 吴一龙 郑树森 原 林 曾因明 樊小力

秘 书 孙利军



## 第7版前言

《有机化学》第7版的修订是依据全国高等医药教材建设研究会和卫生部教材办公室于2006年8月在北京召开的临床医学专业本科规划教材主编人会议精神为指导；倾听了部分院校师生的意见与建议；参阅了国内外近年出版的有机化学和相关学科的教科书及其有关的文献的基础上，优化了原第6版教材的内容。

新版教材的修订，仍然突出以学生为本，力求达到使学生在有限的时间内，能学到更多更有用的基础理论、基本知识和基本技能；有利于培养学生的应用能力和创新能力。为达到此目的，除了在文从字顺，精练文字，控制字数外，主要作了以下几点变更：

1. 增强了直观感 全书主要的图和结构式都尽量采用双色显示，有的图还增添了图注。对抽象难懂的文字内容也尽量附加图示，使复杂的内容简明化。

2. 突出了两个结合点 一是有机化学与医学的结合点；二是课堂讲授与学生自学内容相结合。各章内容的选取既保持基础有机化学内容的系统性，又恰如其分地突出了与医学课程的联系。第十九章“代谢途径中的辅酶”，以通俗易懂的方式介绍几种参与机体代谢反应的辅酶结构和最主要的功能，此章内容是衔接基础有机化学与生物化学乃至其他医学课程的纽带。第十四章增加了一节“维生素”。附录一增添了“多官能团有机化合物的命名”。此三部分内容均为自学内容。全书内容的前后次序排列注重知识的循序渐进。因此，深信自学者应该能作到“无师自通”。

3. 为避免相关学科间重复内容，第十七章中删除了蛋白质的三级结构和四级结构。

4. 为了扩大学生的知识面，增强阅读能力，在第二~十八章内以文本框的形式插入了与正文内容有关的扩展知识，作为自阅材料。内容和篇幅较原第6版有所变化。

5. 在正文卷末增加了各章插在正文中的“问题”和章末习题的参考答案。有些题，如鉴别题和推结构式的题以及合成题等的答案往往不是唯一的。当你的答案与本书不一致时，不要轻易否定自己的答案，要追根究底，弄个明白，也许你的答案更可取。

6. 体现了教材的系列化和立体化建设。第7版有机教材除了编写了主教材外，还同步编写了与主教材内容相匹配的《有机化学学习指导与习题集》，制作了《有机化学配套光盘》。另外，还编写了适合医药院校使用的《有机化学实验》。

本书在编写过程中得到了北京大学医学部、上海交通大学医学院和福建医科大学等单位的大力支持，在此一并表示衷心地感谢！

由于我们水平有限，本书难免有不妥之处，敬请同行专家和广大师生及其他读者批评指正。

主编

2008年1月

## 第一章 绪论 ..... 1

- 第一节 有机化合物和有机化学 / 1
- 第二节 共价键 / 2
  - 一、路易斯共价键理论 / 2
  - 二、现代共价键理论基本要点 / 3
  - 三、碳的杂化轨道 / 3
  - 四、共价键的属性 / 5
- 第三节 分子的极性和分子间的作用力 / 6
  - 一、分子的极性 / 6
  - 二、分子间的作用力 / 7
- 第四节 有机化合物的功能基和反应类型 / 8
  - 一、功能基 / 8
  - 二、有机化合物反应类型 / 8
- 第五节 有机酸碱概念 / 9
  - 一、勃朗斯德酸碱理论 / 9
  - 二、Lewis 酸碱 / 10
- 第六节 确定有机化合物结构的步骤与方法 / 10
  - 一、分离纯化 / 10
  - 二、元素分析 / 11
  - 三、确定实验式和分子式 / 11
  - 四、结构式的测定 / 11
- 第七节 分子轨道和共振理论的基本要点 / 12
  - 一、分子轨道 / 12
  - 二、共振理论 / 13
- 习题 / 13

## 第二章 烷烃和环烷烃 ..... 15

- 第一节 烷烃 / 15
  - 一、烷烃的结构 / 15
  - 二、烷烃的构造异构和命名 / 16
  - 三、烷烃的构象异构 / 18
  - 四、烷烃的物理性质 / 22
  - 五、烷烃的化学性质 / 23
- 第二节 环烷烃 / 25
  - 一、环烷烃的命名 / 25
  - 二、环烷烃的结构与稳定性 / 26
  - 三、环烷烃的性质 / 26
  - 四、环烷烃的构象 / 27





### 第三章 烯烃和炔烃 ..... 32

#### 第一节 烯烃 / 32

- 一、烯烃的结构 / 32
- 二、烯烃的异构现象和命名 / 33
- 三、烯烃的物理性质 / 36
- 四、烯烃的化学性质 / 36
- 五、共轭烯烃 / 45

#### 第二节 炔烃 / 49

- 一、炔烃的结构 / 49
- 二、炔烃的异构和命名 / 49
- 三、炔烃的物理性质 / 50
- 四、炔烃的化学性质 / 50

#### 习题 / 52

### 第四章 芳香烃 ..... 55

#### 第一节 苯及其同系物 / 55

- 一、苯的结构 / 55
- 二、苯的同系物的命名 / 56
- 三、苯及其同系物的物理性质 / 57
- 四、苯及其同系物的化学性质 / 58
- 五、苯环亲电取代的定位效应 / 60

#### 第二节 稠环芳香烃 / 63

- 一、萘 / 63
- 二、蒽和菲 / 65
- 三、致癌芳香烃 / 65

#### 第三节 芳香性: Hückel 规则 / 66

- 一、Hückel 规则 / 66
- 二、非苯型芳香烃 / 66

#### 习题 / 67

### 第五章 立体化学基础: 手性分子 ..... 70

#### 第一节 手性分子和对映体 / 71

- 一、手性 / 71
- 二、手性分子和对映体 / 71
- 三、对称面和非手性分子 / 72
- 四、判断对映体的方法 / 72

#### 第二节 费歇尔投影式 / 73

#### 第三节 旋光性 / 74

- 一、偏振光和旋光性 / 74
- 二、旋光度与比旋光度 / 74



第四节	外消旋体 / 76
第五节	非对映体和内消旋化合物 / 77
一、	非对映体 / 77
二、	内消旋化合物 / 77
第六节	构型标记法 / 78
一、	D/L 构型标记法 / 78
二、	R/S 构型标记法 / 79
第七节	无手性碳原子的对映体 / 80
第八节	外消旋体的拆分 / 81
第九节	手性分子的来源和生物作用 / 82
一、	手性分子的来源 / 82
二、	手性分子的生物作用 / 82
	习题 / 84

## 第六章 卤代烃 ..... 85

第一节	分类和命名 / 85
第二节	物理性质 / 86
第三节	化学性质 / 86
一、	卤代烷的亲核取代反应 / 86
二、	卤代烷的消除反应 / 89
三、	不饱和卤代烃的取代反应 / 92
四、	卤代烃与金属反应 / 93
	习题 / 94

## 第七章 醇 硫醇 酚 ..... 96

第一节	醇 / 96
一、	醇的结构、分类和命名 / 96
二、	醇的物理性质 / 97
三、	醇的化学性质 / 99
四、	甲醇、乙醇的功能与毒性 / 102
第二节	硫醇 / 103
一、	硫醇的结构与命名 / 103
二、	硫醇的物理性质 / 104
三、	硫醇的化学性质 / 104
第三节	酚 / 106
一、	酚的结构、分类和命名 / 106
二、	酚的物理性质 / 107
三、	酚的化学性质 / 107
	习题 / 111

## 第八章 醚和环氧化合物 ..... 113

第一节	醚 / 113
-----	---------





一、醚的结构和命名 / 113

二、醚的物理性质 / 114

三、醚的化学性质 / 114

四、冠醚 / 116

第二节 环氧化合物 / 116

一、环氧化合物的结构和命名 / 116

二、环氧化合物的开环反应 / 117

习题 / 119

## 第九章 醛和酮 ..... 121

第一节 醛酮的分类和命名 / 121

第二节 醛酮的结构和物理性质 / 122

一、羰基的结构 / 122

二、醛酮的物理性质 / 123

第三节 醛酮化学性质 / 123

一、亲核加成反应 / 123

二、 $\alpha$ -碳及 $\alpha$ -氢的反应 / 127

三、氧化反应和还原反应 / 130

习题 / 131

## 第十章 羧酸和取代羧酸 ..... 134

第一节 羧酸 / 134

一、羧酸的结构、分类和命名 / 134

二、羧酸的物理性质 / 135

三、羧酸的化学性质 / 136

第二节 取代羧酸 / 141

一、羟基酸 / 141

二、酮酸 / 144

习题 / 146

## 第十一章 羧酸衍生物 ..... 148

第一节 羧酸衍生物的命名 / 148

一、酰卤的命名 / 148

二、酸酐的命名 / 148

三、酯的命名 / 149

四、酰胺的命名 / 149

第二节 羧酸衍生物的性质 / 150

一、物理性质 / 150

二、化学性质 / 150

第三节 碳酸衍生物 / 157

一、尿素 / 158

二、胍 / 158



## 三、丙二酰脲 / 158

## 习题 / 159

**第十二章 胺和生物碱 ..... 162**

## 第一节 胺 / 162

## 一、胺的分类和命名 / 162

## 二、胺的结构 / 164

## 三、胺的物理性质 / 165

## 四、胺的化学性质 / 166

## 第二节 重氮盐和偶氮化合物 / 170

## 一、重氮盐的制备及结构 / 171

## 二、重氮盐的性质 / 171

## 第三节 生物碱 / 173

## 一、生物碱的概念及临床应用 / 173

## 二、生物碱的通性 / 175

## 三、吗啡、可待因和海洛因的结构、功能与毒性 / 175

## 习题 / 176

**第十三章 有机波谱学基础 ..... 178**

## 第一节 吸收光谱的一般原理 / 178

## 第二节 紫外光谱 / 179

## 一、紫外光谱的基本原理 / 179

## 二、紫外光谱在有机结构分析中的应用 / 180

## 第三节 红外光谱 / 181

## 一、红外光谱的基本原理 / 181

## 二、红外吸收峰的位置和强度 / 182

## 三、各类化合物的红外光谱举例 / 183

## 四、红外光谱的解析 / 185

## 第四节 核磁共振谱 / 187

## 一、核磁共振基本原理 / 187

## 二、化学位移 / 188

## 三、吸收峰的面积——质子的数目 / 190

## 四、自旋偶合裂分 / 191

五、 $^1\text{H}$ NMR 谱的解析 / 192

## 习题 / 194

**第十四章 杂环化合物和维生素 ..... 196**

## 第一节 芳香杂环化合物 / 196

## 一、芳香杂环化合物的分类和命名 / 196

## 二、芳香六元杂环 / 197

## 三、芳香五元杂环 / 200

## 四、稠杂环化合物 / 202





第二节 维生素 / 204

一、维生素的概念和分类 / 204

二、脂溶性维生素 / 204

三、水溶性维生素 / 205

习题 / 209

**第十五章 糖类** ..... 212

第一节 单糖 / 212

一、单糖的构型和开链结构 / 212

二、单糖的变旋光现象和环状结构 / 214

三、单糖的物理性质 / 216

四、单糖的化学性质 / 216

第二节 双糖和多糖 / 219

一、双糖 / 220

二、多糖 / 222

习题 / 225

**第十六章 脂类** ..... 226

第一节 油脂和蜡 / 226

一、油脂 / 226

二、蜡 / 230

第二节 磷脂 / 230

一、甘油磷脂 / 230

二、鞘磷脂 / 232

三、磷脂与细胞膜 / 232

第三节 甾族化合物 / 234

一、甾族化合物的结构 / 234

二、甾醇类 / 235

三、胆甾酸 / 237

四、甾体激素 / 238

习题 / 240

**第十七章 氨基酸、多肽和蛋白质** ..... 242

第一节 氨基酸 / 242

一、氨基酸的结构、分类和命名 / 242

二、氨基酸的性质 / 245

第二节 肽 / 248

一、肽的结构和命名 / 248

二、肽键平面 / 249

三、多肽的结构测定 / 250

四、生物活性肽 / 251

第三节 蛋白质 / 252



一、蛋白质的分子结构 / 252

二、蛋白质的性质 / 254

习题 / 255

## 第十八章 核酸 ..... 256

第一节 核酸的分类 / 256

第二节 核苷和核苷酸 / 256

一、核酸的化学组成 / 256

二、核苷 / 258

三、核苷酸 / 259

第三节 核酸的结构和理化性质 / 259

一、核酸的一级结构 / 259

二、DNA 的双螺旋结构 / 260

三、核酸的理化性质 / 261

习题 / 262

## 第十九章 代谢途径中的辅酶 ..... 264

第一节 代谢的概述 / 264

第二节 酶的含义和活性部位 / 266

第三节 辅酶的结构和功能 / 266

一、 $\text{NAD}^+$  和  $\text{NADP}^+$  / 267

二、FAD / 268

三、辅酶 A / 270

四、硫胺素焦磷酸酯 / 270

五、四氢叶酸 / 271

六、硫辛酸 / 272

习题 / 272

## 问题和习题的参考答案 ..... 274

## 主要参考文献 ..... 299

## 附录一 多官能团有机化合物的命名 ..... 300

## 附录二 一些化合物的 $\text{pK}_a$ ..... 302

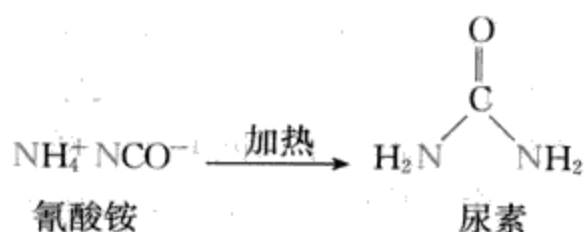
## 中英文对照索引 ..... 303



本章内容是学习后续章节必备的基础知识。重点阐述碳原子的三种杂化轨道和有机化合物的 Lewis 结构式以及分子的极性和分子间的作用力；其次介绍有机化合物分类和主要的功能基及反应类型；简要介绍分子轨道理论和共振概念及确定有机结构式的步骤与方法；除此之外，还要重温共轭酸碱和 Lewis 酸碱的概念。

## 第一节 有机化合物和有机化学

最初化学物质来源于两个途径：一来源于无生命的矿物质中，二取之于有生命的动植物体中。化学家发现来源不同的两类化合物有着显著不同的性质。例如，来源于动植物体中的化合物，一般对热不稳定，加热易分解等特性。早期化学家根据来源不同将化合物分为无机物和有机物两大类。把从矿物中得到的化合物称为无机物；从动植物体中获得的物质称为有机物。在化学发展史的长河中曾经有过一段时期，有些化学家认为有机化合物只能来源于有生命的机体，不可能由无机物合成。然而，1828 年德国的一位年轻化学家 F. Wöhler（魏勒），在实验过程中发现典型的无机化合物氰酸铵经加热能转化成有机化合物尿素（原来从尿中分离出来的化合物）。



此后人们又陆续地合成了许多有机化合物。科学实验的事实打破了只能从有生命的机体中得到有机化合物的错误理念。如今，许多生命物质，例如蛋白质、核酸和激素等也都成功地合成了。由于历史的沿用，现在人们仍然使用“有机”两个字描述有机物和有机化学。不过它的含义与早期“有机”的含义有着本质上的差异。无机化合物与有机化合物在组成上也有着明显不同之处，构成无机化合物的元素有一百余种，而在有机化合物中只包含碳、氢、氧、氮、硫、磷和卤素等为数有限的几种元素。尽管组成有机化合物的元素种类为数不多，但有机化合物的数目却是十分惊人的，已达到上千万。而无机化合物却只有上百万。所有的有机化合物都含有碳元素，多数的含有氢，其次含有氧、氮、卤素、硫和磷等元素。因此，有机化合物的现代定义是指含碳的化合物称为有机化合物（organic compounds）。不过要把 CO、CO<sub>2</sub> 和碳酸以及碳酸盐等除外，因为它们的性质与无机化合物相同。有机化学（organic chemistry）的现代定义是研究有机化合物的结构、性能和合成方法的一门科学。

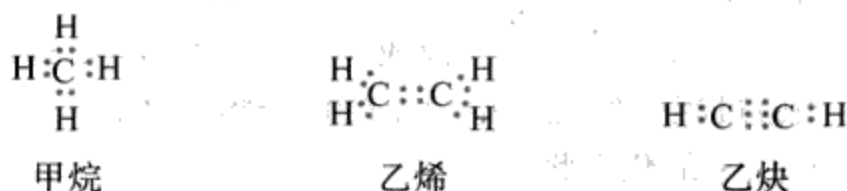
有机化学是医学课程中的一门重要基础课，也是生命科学不可缺少的化学基础。人体的组成成分除了水分子和无机离子外，几乎都是由有机分子组成的；机体的代谢过程，同样遵循有机化学反应的活性规律。因此，只有掌握了有机化合物的基础知识以及结构与性质的关系，才能认识蛋白质、核酸和酶等生命物质的结构和功能，为探索生命的奥妙奠定基础。

## 第二节 共价键

有机化合物都含有碳元素，碳的核外电子排布是  $1s^2 2s^2 2p^2$ ，它既不容易得到也不容易失去四个电子达到稀有气体稳定的电子构型。事实上，碳原子不仅能与氧、硫、氮、磷、氢和卤素等许多其他元素相结合，碳原子之间也能相互结合，形成长达几千个原子的长链。碳原子是以何种化学键结合成有机分子的呢？

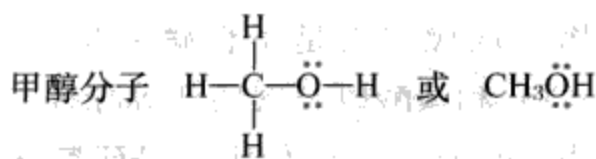
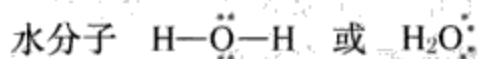
### 一、路易斯共价键理论

1916 年美国化学家路易斯 (Lewis) 提出了经典共价键理论：当两个或两个以上相同的原子或电负性（原子对成键电子对吸引力相对大小的量度）相近的原子相互结合成分子，分子中原子间可以通过共享一对或几对电子达到稳定的稀有气体的电子构型，形成化学键。这种由共享电子对形成的化学键称为共价键 (covalent bonds)。稀有气体除氦 (He) 仅有两个价电子外，其他的价电子层中均为八个电子，路易斯共价键理论又称为八隅律 (octet rule)。有机化合物分子中，原子间主要是遵循八隅律的规则，以共价键相结合。例如：

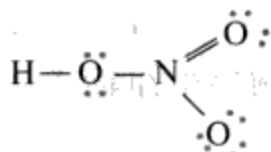


由上可见，甲烷分子中，碳原子与 4 个氢原子共享 4 对电子，即形成 4 个共价键；乙烯分子中，2 个碳原子之间共享 2 对电子，其各自又与 2 个氢原子共享 2 对电子，因此，乙烯分子中有 6 个共价键；乙炔分子中 2 个碳原子之间共享 3 对电子，其各自又与 1 个氢原子共享 1 对电子，乙炔分子中共有 5 个共价键。在甲烷、乙烯和乙炔分子中的碳原子均达到稀有气体的电子构型（价电子层中均为八个电子），氢的价电子层中均为 2 个电子，符合八隅律的规则。

这种用电子对表示共价键结构的化学式称为 **Lewis 结构式**。它主要用于说明有机反应机制中电子的转移。书写 Lewis 结构式一般写成简化的 Lewis 结构式：标出化合物分子中的孤对电子（未共享电子对），其余的成键电子对用短直线表示，每一个短直线代表一对电子，即一个共价键。也可不写短直线，直接标出化合物分子中的孤对电子。例如，水分子和甲醇分子的简化 Lewis 结构式可分别写成下列两种形式：



硝酸是一种常见的参与有机反应的化学试剂。书写硝酸的结构要注意分子中原子间是怎么连接的，“H”是与“O”相连，并不是与“N”相连。硝酸的结构式是  $\text{HONO}_2$ ，而不是  $\text{HNO}_3$ 。因此，硝酸正确的 Lewis 结构式是：







## 二、现代共价键理论基本要点

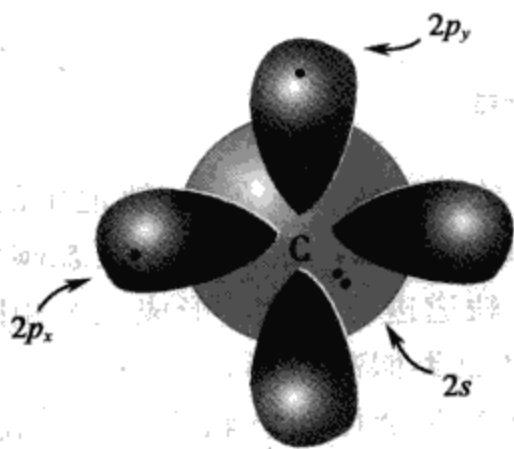
Lewis 共价键理论揭示了共价键与离子键的区别，但未能说明共价键是怎样形成的，也不能解释共价键为什么具有饱和性和方向性等诸多问题。许多化学家相继运用量子力学理论研究共价键的本质，逐渐形成了现代共价键理论，其基本要点是：当两个原子互相接近到一定距离时，自旋方向相反的单电子相互配对，使电子云密集于两核之间，降低了两核间正电荷的排斥力，增加了两核对电子云密集区域的吸引力，使体系能量降低，形成稳定的共价键；每个原子所形成共价键的数目取决于该原子中的单电子数目，即一个原子含有几个单电子，就能与几个自旋方向相反的单电子形成共价键，这就是共价键的饱和性；当形成共价键时，原子轨道重叠程度越大，核间电子云越密集，形成的共价键就越稳定。因此，共价键总是尽可能地沿着原子轨道最大重叠方向形成，这就是共价键的方向性。

## 三、碳的杂化轨道

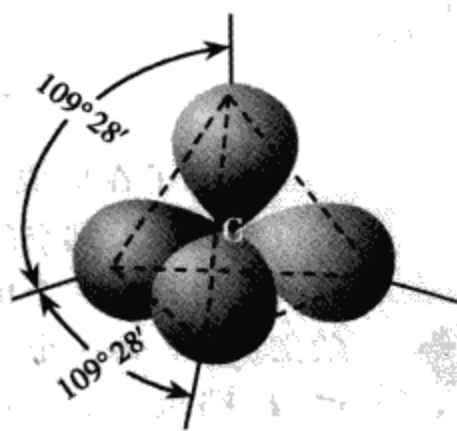
价键理论揭示了共价键的本质，但它无法解释甲烷分子 ( $\text{CH}_4$ ) 中 4 个碳氢键的键角相同，均为  $109^\circ 28'$  的事实。1931 年鲍林在价键理论的基础上，提出了杂化轨道理论 (orbital hybridization theory)：原子在形成分子时，由于原子间的相互影响，同一个原子内的不同类型、能量相近的原子轨道可以重新组合成能量、形状和空间方向与原来轨道完全不同的新的原子轨道。这种重新组合过程称为杂化，所形成的新的原子轨道称为杂化轨道 (hybrid orbitals)。在有机化合物中，碳原子的杂化形式有  $sp^3$ 、 $sp^2$  和  $sp$  三种杂化轨道。它们的杂化过程是怎样的呢？在基础化学中只学过碳原子的  $sp^3$  杂化轨道。因此，这里重温碳原子的  $sp^3$  杂化轨道，介绍碳原子的  $sp^2$  和  $sp$  杂化轨道。

### (一) $sp^3$ 杂化轨道

碳原子在基态（指未与其他原子结合）时最外层的电子构型为  $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ ，也就是说，球形的  $2s$  轨道有两个电子，相互垂直的哑铃形的  $2p_x$  和  $2p_y$  轨道各有一个电子， $2p_z$  轨道是空的（图 1-1）。



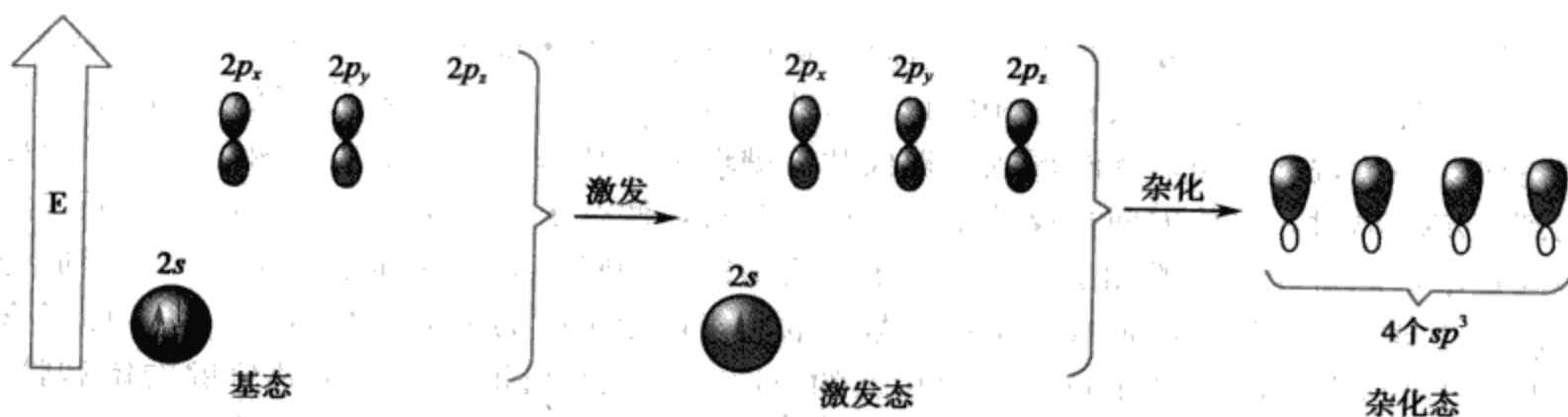
●图 1-1 基态碳原子最外层电子构型



●图 1-2  $sp^3$  杂化碳的电子构型

如果碳原子是以基态的电子构型与氢原子成键，按照价键理论，只有  $2p_x$  和  $2p_y$  可以形成共价键，键角应为  $90^\circ$ 。实际上，在甲烷分子中的 C-H 键是四个完全等同的共价键，键角均为  $109^\circ 28'$ ，这是为什么？依据鲍林的杂化轨道理论，碳原子在与氢原子成键时，在氢原子的影响下，碳的  $2s$  轨道（基态时有两个自旋方向相反的电子）中的一个电子被激发到原来空的  $2p_z$  轨道，形成激发态。此时，一个  $2s$  轨道和三个  $2p$  轨道各有一个单电

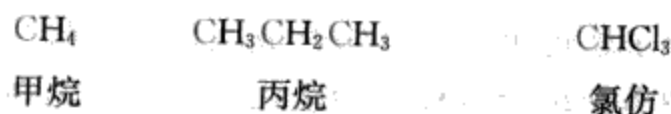
子。3个 $p$ 轨道与一个 $s$ 轨道进行杂化,形成4个完全相同的 $sp^3$ 杂化轨道。每一个 $sp^3$ 杂化轨道的形状,类似葫芦形,一头大,一头小。碳的 $sp^3$ 杂化过程见图1-3:



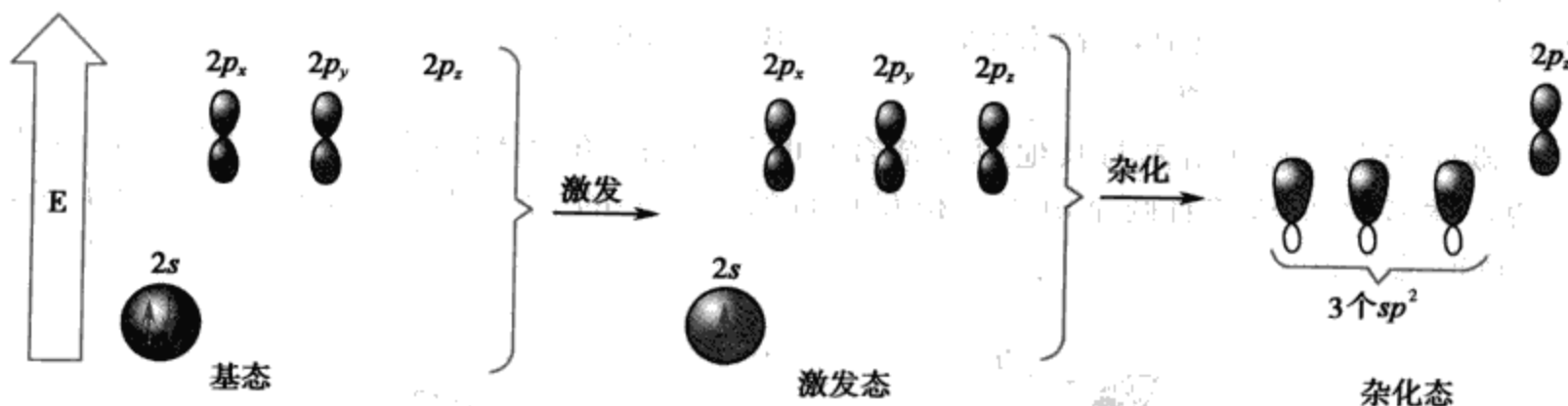
●图1-3 碳的 $sp^3$ 杂化过程

4个 $sp^3$ 杂化轨道在碳核周围是怎样排列的呢? 碳原子核位于正四面体的中心,四个 $sp^3$ 杂化轨道环绕在碳原子核的周围,并指向正四面体的四个顶点,相邻两个杂化轨道间的夹角均为 $109^\circ28'$ ,通常称为正四面体角(图1-2)。

从化合物的结构式,怎样判断哪一个碳原子是 $sp^3$ 杂化呢? 当一个碳原子与其他四个原子直接键合,该碳原子为 $sp^3$ 杂化,即饱和碳原子均为 $sp^3$ 杂化。例如,下列三个化合物分子中的碳原子“C”均为 $sp^3$ 杂化。

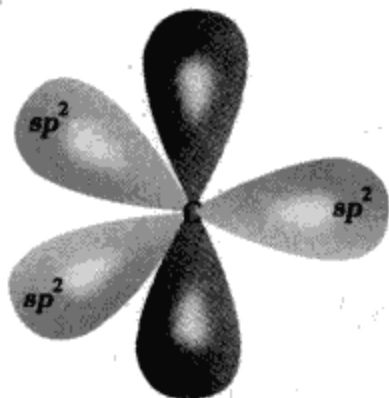


## (二) $sp^2$ 杂化轨道



●图1-4 碳的 $sp^2$ 杂化过程

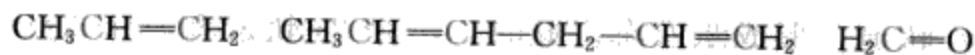
碳原子在形成双键的过程中,也是基态碳原子的 $2s$ 轨道中的一个电子首先被激发到空的 $2p_z$ 轨道上,形成激发态,紧接着激发态碳的 $2s$ 轨道(此时只有一个单电子)与两个 $2p$ 轨道进行杂化,形成三个相同的 $sp^2$ 杂化轨道,每一个 $sp^2$ 杂化轨道的形状也类似葫芦形,一头大一头小,但比 $sp^3$ 略短一点。另外,还剩下一个未参与杂化的 $p$ 轨道。此杂化过程见图1-4:



●图1-5  $sp^2$ 杂化碳的构型

碳原子经 $sp^2$ 杂化之后,杂化轨道在核外是怎样排列的呢? 三个 $sp^2$ 杂化轨道处于同一平面,其夹角均为 $120^\circ$ ,余下的一个未参与杂化的 $p$ 轨道垂直于三个 $sp^2$ 杂化轨道所在的平面(图1-5)。

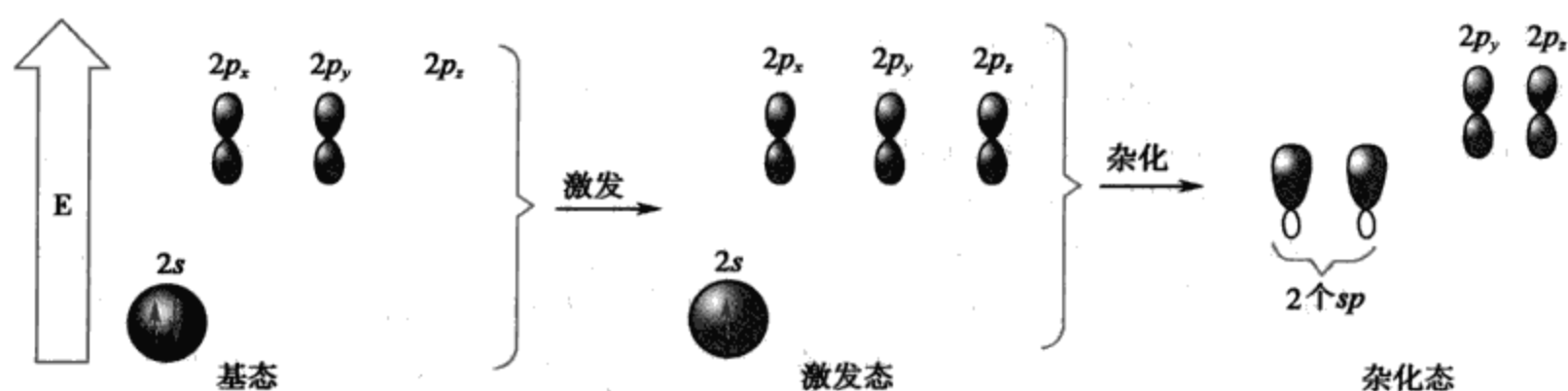
从化合物的结构式,怎样判断哪一个碳原子是 $sp^2$ 杂化呢? 一般,双键碳为 $sp^2$ 杂化。例如:下列三个化合物中的双键碳“C”均为 $sp^2$ 杂化。







### (三) $sp$ 杂化轨道

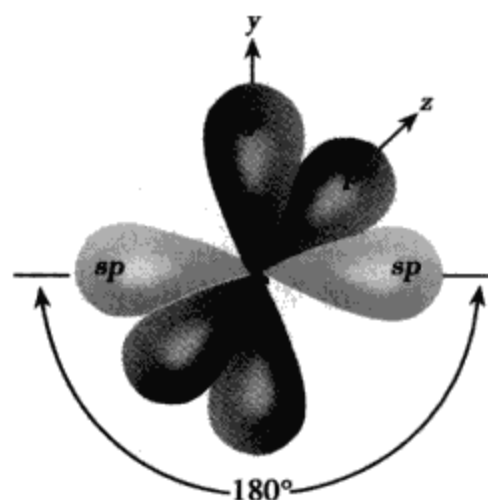


●图 1-6 碳的  $sp$  杂化过程

碳原子在形成碳碳三键的过程中，也是基态碳原子的  $2s$  轨道中的一个电子首先被激发到空的  $2p_z$  轨道，形成激发态，紧接着激发态中的  $2s$  轨道与一个  $2p$  轨道杂化，形成两个相同的  $sp$  杂化轨道，每一个  $sp$  杂化轨道形状也类似葫芦形，但比  $sp^2$  还要短一点。另外，还剩余两个互相垂直的  $p$  轨道。见图 1-6；

碳原子经  $sp$  杂化之后，其杂化轨道在核外是怎样排列的呢？两个  $sp$  杂化轨道呈直线形，夹角为  $180^\circ$ 。余下两个互相垂直的  $p$  轨道，又都垂直于两个  $sp$  杂化轨道所呈的直线（图 1-7）。

从化合物的结构式，怎样判断哪一个碳原子是  $sp$  杂化呢？构成“三键”的碳，均为  $sp$  杂化，另外，与两个双键直接相连的碳也是  $sp$  杂化。例如：下列三个化合物分子中，标有蓝色的碳“C”，均为  $sp$  杂化。

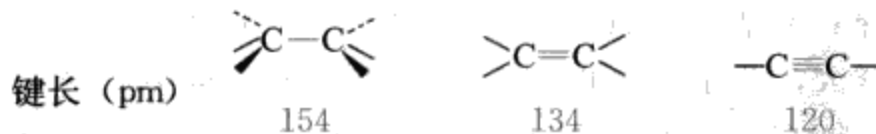


●图 1-7  $sp$  杂化碳的构型

## 四、共价键的属性

共价键的属性通常是指键长、键角、键能和键的极性等。共价键的属性是阐述有机化合物结构和性质的基础。

**键长：**键长是指成键两个原子核间距离，键长单位以 pm 表示。共价键的长短主要取决于两个原子的成键类型。例如：



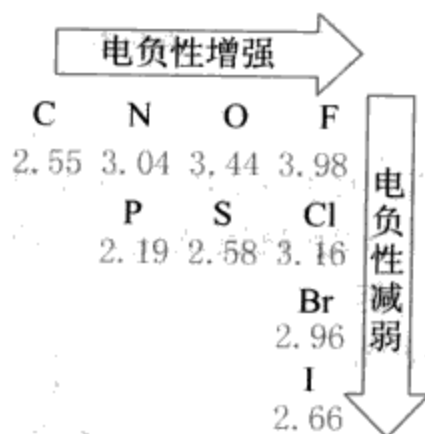
碳碳单键比双键长，碳碳双键比三键长。一般键长受邻近原子或基团的影响较小，因此，可根据键长判断两原子间的成键类型。应用 X-射线衍射等物理方法，可以测定键长。

问题 1-1 试从碳原子的杂化类型不同比较乙烷、乙烯和乙炔三者的碳氢键哪一个最长，哪一个最短。

**键角：**分子中一个原子与另外两个原子形成的两个共价键之间的夹角，称为键角。在有机分子中，饱和碳四个键的相邻键角为  $109^\circ 28'$ ，或接近  $109^\circ 28'$ ，分子方才稳定，若改变过大，就会影响分子的稳定性（见第二章，环丙烷的性质）。

**键能：**以共价键结合的双原子分子裂解成原子时所吸收的能量称为该种共价键的键能，又称为离解能。也就是说双原子分子的键能等于其离解能。但对于多原子分子，键能不同于其离解能。离解能是裂解分子中某一个共价键时所需的能量，键能是指分子中同种类型共价键离解能的平均值。例如，甲烷有四个碳—氢键，其先后裂解所需的离解能是各不相同的，其键能就是四个碳—氢键离解能的平均值 ( $415.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。从键能的大小可知键的稳定性，键能越大，键越稳定。

**共价键的极性：**由两个相同原子组成的分子，如氢分子 ( $\text{H}-\text{H}$ ) 或氯分子，成键的一对电子均等地分配在两个原子之间，这种共价键称为非极性共价键；不同原子形成的共



●图 1-8 几种常见元素的电负性数据

键的极性大小取决于成键的两个原子的电负性的大小，两者差值越大，键的极性就越大。一般，两个元素的电负性差值等于或大于 1.7 为离子键；小于 1.7 为共价键，其中电负性差值在 0.7~1.6 为极性共价键。在有机化学中，H 的电负性相对值为 2.20，其他的最常见的几种元素的电负性的数据如图 1-8 所示。

价键，由于电负性的差异，成键电子云总是靠近电负性较大的原子，使其带部分负电荷，通常以符号“ $\delta^-$ ”表示。电负性较小的原子带部分正电荷，一般以符号“ $\delta^+$ ”表示。例如，一氯甲烷分子中的碳氯键 ( $\text{H}_3\text{C}-\text{Cl}$ )。这种成键电子云不是平均分配在成键两个原子核之间的共价键称为极性共价键 (polar covalent bonds)。

键的极性大小取决于成键的两个原子的电负性的大小，两者差值越大，键的极性就越大。一般，两个元素的电负性差值等于或大于 1.7 为离子键；小于 1.7 为共价键，其中电

### 第三节 分子的极性和分子间的作用力

#### 一、分子的极性

任何分子都是由带正电荷的原子核和带负电荷的电子组成的。因此，分子的极性取决于整个分子的正、负电荷中心是否重合，若两者重合，就是非极性分子，两者不能重合为极性分子。通常分子的极性大小用分子的电偶极矩表示。极性分子中正电荷或负电荷中心上的电荷值( $q$ )乘以正负电荷中心之间的距离( $d$ )，即为分子的电偶极矩，通常用符号“ $\mu$ ”表示。

$$\mu = q \times d$$

电偶极矩的单位为  $\text{C} \cdot \text{m}$  (库仑·米)，目前国际上仍习惯用“德拜”(缩写为 D，即英文 Debye 的第一个字母) 表示。  $1\text{D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ 。

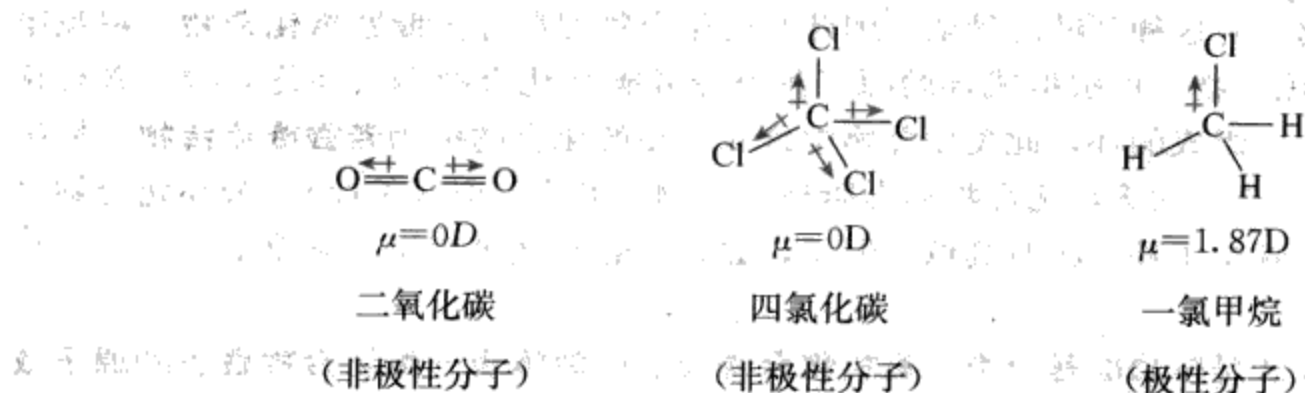
分子的电偶极矩越大，分子的极性越大，反之，极性越小。当分子的  $\mu = 0$  为非极性分子。极性分子的  $\mu$  一般在 1~3D 范围内。一些化合物分子的电偶极矩见表 1-1。

表 1-1 一些分子的电偶极矩 (D)

化合物	$\mu$ (D)	化合物	$\mu$ (D)	化合物	$\mu$ (D)
$\text{H}_2$	0	$\text{HF}$	1.91	$\text{CHCl}_3$	1.02
$\text{Cl}_2$	0	$\text{H}_2\text{O}$	1.85	$\text{CCl}_4$	0
$\text{HI}$	0.42	$\text{NH}_3$	1.47	$\text{CO}_2$	0
$\text{HBr}$	0.80	$\text{CH}_3\text{Cl}$	1.87	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	0
$\text{HCl}$	1.08	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1.55	$\text{BF}_3$	0



两个原子组成的分子，键的极性就是分子的极性。两个以上原子组成的分子，其分子的极性不仅取决于各个键的极性，也取决于键的方向，或取决于分子的形状。因此，有些分子虽然具有极性键，但整体分子却是非极性分子。例如，二氧化碳虽然有两个极性的C=O键，由于它是线性对称的分子，键的极性相互抵消了，其分子 $\mu=0$ ，为非极性分子；再如四氯化碳分子，碳氯键都是极性键，由于分子中的四个碳氯键（C—Cl）是完全对称的正四面体排列，键的极性相互抵消了， $\mu=0$ ，也是非极性分子；在一氯甲烷分子中，主要是碳氯键的极性决定分子的极性，其分子 $\mu=1.87\text{D}$ ，为极性分子。

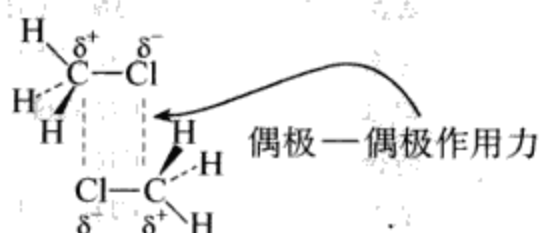


注：符号“ $\rightleftharpoons$ ”表示键的偶极，箭头所指方向是从部分正电荷到部分负电荷的方向。

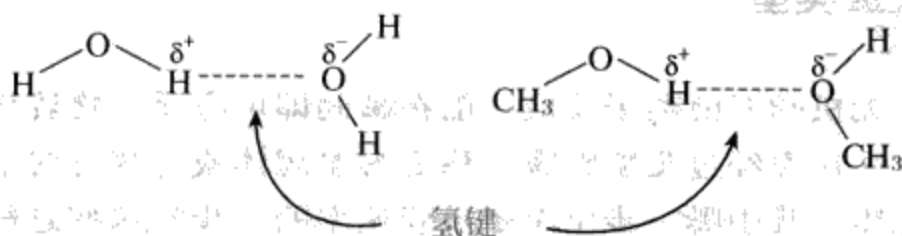
分子的极性越大，分子间相互作用力就越大，因此，化合物分子的极性大小直接影响其沸点、熔点及溶解度等物理性质和化学性质。

## 二、分子间的作用力

有机化合物分子间的作用力主要是偶极—偶极作用力（dipole-dipole interactions）。一个分子的偶极正端与另一分子的偶极负端之间的吸引力，称为偶极—偶极作用力。例如：一氯甲烷分子中氯的电负性比碳大，因此，氯带部分负电荷（ $\delta^-$ ），碳带部分正电荷（ $\delta^+$ ），分子间正负偶极的相互吸引，即偶极—偶极作用力。



当一种化合物分子中包含氢原子与一个电负性很强，又具有孤对电子的原子（常见的有O、N、F等）结合的部分，在液态时，这种化合物分子间有很强的吸引力，一个分子中带部分正电荷（ $\delta^+$ ）的氢原子吸引另一个分子中电负性很强，并带有孤对电子的原子，这种吸引力称为氢键（约 $21\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）。氢键是一种特别强的偶极—偶极作用力。氢键不仅影响化合物的物理性质和化学性质，而且对保持大分子（如蛋白质和核酸等）的几何形状起着重要作用。



非极性分子虽然偶极矩为零，但分子在运动过程中能产生瞬时偶极。非极性分子瞬时偶极之间的作用力又称为范德华力（Van der Waals forces）。这种作用力虽然很弱，但在活细胞膜的磷脂非极性链之间起着极其重要的作用（第十六章 脂类）。



## 第四节 有机化合物的功能基和反应类型

### 一、功能基

通常有机化合物有两种分类方法：一种是根据分子中碳原子的连接方式不同（即按碳的骨架）分为开链化合物和环状化合物。开链化合物是指碳原子相互结合成链状化合物。由于脂肪族化合物具有这种开链的骨架，因此开链化合物习惯称为脂肪族化合物（可见第二章烷烃）。环状化合物，可根据成环的原子种类分成碳环化合物和杂环化合物。碳环化合物是完全由碳原子组成的环，此类化合物中含有苯环的化合物称为芳香族化合物（见第四章芳香烃），不含苯环的碳环化合物称为脂环化合物（见第二章环烷烃）。杂环化合物是指成环的原子除了碳原子外，还有其他杂原子，如氧、硫或氮等原子（见第十四章杂环化合物）。

另一种分类方法是按功能基分类。有机化合物分子中能体现一类化合物性质的原子或基团，通常称为功能基（functional groups）或官能团。例如  $\text{CH}_3\text{OH}$ （甲醇）、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ （乙醇）、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ （丙醇）等醇类化合物中都含有羟基（ $-\text{OH}$ ），羟基就是醇类化合物的功能基。由于它们含有相同的功能基，因此醇类化合物有相似的理化性质。有机化合物按功能基分类，便于认识含相同功能基的一类化合物的共性。可以起到举一反三的作用。本书就是按功能基分类展现有机化学的基础内容。一些常见功能基见表 1-2。

表 1-2 常见功能基

化合物类型	功能基/名称	实例结构式/名称
烯烃		碳碳双键 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 乙烯
炔烃	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	碳碳三键 $\text{HC}\equiv\text{CH}$ 乙炔
卤代烃	$-\text{X}$	卤素 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 氯乙烷
醇	$-\text{OH}$	羟基 $\text{CH}_3\text{OH}$ 甲醇
醚	$\text{R}-\text{O}-\text{R}$	醚键 $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ 甲醚
醛	$-\text{CHO}$	醛基 $\text{CH}_3-\text{CHO}$ 乙醛
酮		羰基  丙酮
羧酸	$-\text{COOH}$	羧基 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 乙酸
胺	$-\text{NH}_2$	氨基 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ 乙胺

### 二、有机化合物反应类型

有机反应不同于无机的正负离子反应，能在瞬间即可将反应物转化成产物，大多数有机反应时间比较长，往往要经过几步形成不稳定的中间体或过渡态的中间过程。就某一个反应来说，需经过几步？其中哪一步是决定反应速率的一步？这些总称为反应机制。有机反应涉及反应物旧键的断裂和新键的形成。键的断裂有均裂和异裂两种方式：

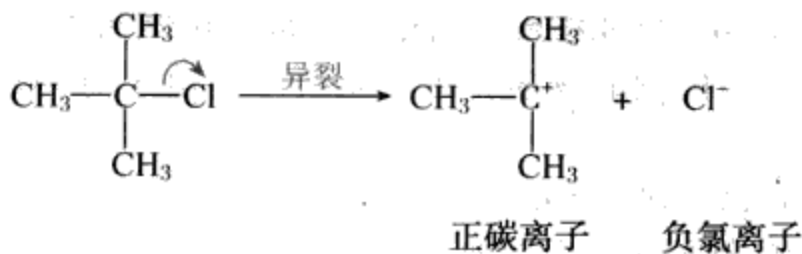
均裂是指在有机反应中共价键均等的分裂过程，即成键的两个原子从原来共享的一对电子中各得到一个电子，形成带有单电子的原子或基团。均裂通常用“鱼钩”即半箭头

( $\curvearrowright$ ) 表示一个电子的移动方向。例如：甲烷 ( $\text{CH}_4$ ) 的一个碳氢键均裂，形成的甲基自由基 ( $\text{H}_3\text{C}\cdot$ ) 和氢原子 ( $\cdot\text{H}$ )，均带有一单电子。



带有单电子的原子或基团称为**自由基**(free radical)。“ $\text{H}_3\text{C}\cdot$ ”为甲基自由基，“ $\cdot\text{H}$ ”为氢自由基，即氢原子。这种经过均裂生成自由基的反应叫作自由基反应。一般在光、热或过氧化物 ( $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$ ) 存在下进行。

**异裂**是指在有机反应中共价键非均等的分裂过程，即原来共享的一对电子转移给原来成键的一个原子，形成两个带相反电荷的离子。异裂是使用弯箭头 ( $\curvearrowright$ ) 表示一对电子的移动方向。例如：



这种异裂生成带正电荷和带负电荷的基团或原子过程的反应，称为离子型反应。带正电荷的碳原子称为正碳离子。

无论是自由基还是正碳离子都是非常不稳定的，只能在瞬间存在。但它们在许多有机反应中各自起着不可替代的作用。

## 第五节 有机酸碱概念

有机反应中有许多酸碱反应。熟悉有机酸碱概念对于理解有机反应很有用。在有机反应中应用最多的，也是最重要的是 Bronsted-Lowry (勃朗斯德-劳乐) 提出的酸碱质子理论和 Lewis (路易斯) 酸碱理论。

### 一、勃朗斯德酸碱理论

凡是能给出质子 ( $\text{H}^+$ ) 的物质都是酸，能接受质子的物质都是碱。也就是说酸是质子的给予体，碱是质子的接受体。因此 Bronsted-Lowry 酸碱理论通常又称为酸碱质子理论。

酸碱质子理论体现了酸与碱两者相互转化和相互依存的关系：酸给出质子后产生的酸根为原来酸的共轭碱。酸越强，其共轭碱越弱；同样，碱接受质子之后形成的质子化物为原来碱的共轭酸。碱越强，其共轭酸越弱。



酸      碱      共轭碱      共轭酸  
(较  $\text{H}_2\text{O}$  弱的碱) (较  $\text{HCl}$  弱的酸)



酸      碱      共轭碱      共轭酸  
(较  $\text{CH}_3\text{OH}$  弱的碱) (较  $\text{H}_2\text{SO}_4$  弱的酸)

在酸碱反应中平衡总是有利于生成较弱的酸和较弱的碱。

化合物的酸性强度通常用酸在水中的解离常数  $K_a$  或其负对数  $\text{p}K_a$  表示， $K_a$  值越大或





$pK_a$  越小, 酸性越强。一般  $K_a > 1$  或  $pK_a < 0$  为强酸;  $K_a < 10^{-4}$  或  $pK_a > 4$  为弱酸。

化合物的碱性强度可以用碱在水中的解离常数  $K_b$  或其负对数  $pK_b$  表示。 $K_b$  越大或  $pK_b$  越小, 碱性越强。另外, 也可以用碱的共轭酸的解离常数  $K_a$  或其负对数  $pK_a$  表示。但这时要注意  $pK_a$  值越大, 碱性越强。

问题 1-2 已知水的  $pK_a = 15.7$ , 乙炔的  $pK_a = 25$ , 请思考氢氧根离子能与乙炔反应吗?

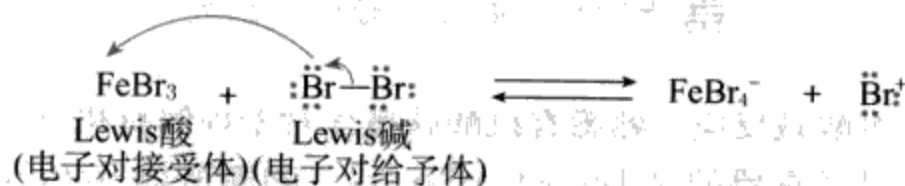
## 二、Lewis 酸碱

路易斯酸 (Lewis acid) 是能接受一对电子形成共价键的物质; 路易斯碱 (Lewis base) 是能提供一对电子形成共价键的物质。也就是说酸是电子对的接受体; 碱是电子对的给予体。

根据 Lewis 酸碱概念, 缺电子的分子、原子和正离子等都属于 Lewis 酸。例如, 三溴化铁 ( $FeBr_3$ ) 分子中的铁原子, 其外层只有六个电子, 可以接受一对电子。因此  $FeBr_3$  是 Lewis 酸。同样, 三氯化铝也是 Lewis 酸。在三氯化铝 ( $AlCl_3$ ) 分子中的铝原子外层也是六个电子, 也能接受一对电子。通常 Lewis 碱是具有孤对电子的分子、负离子或  $\pi$  电子对等。例如:

$\ddot{N}H_3$ 、 $R\ddot{N}H_2$  (胺)、 $R-\ddot{O}-R$  (醚)、 $R\ddot{O}H$  (醇)、 $R\ddot{S}H$  (硫醇)、 $RO^-$ 、 $RS^-$  等都属于 Lewis 碱。

三溴化铁和三氯化铝均能与溴、乙醚等 Lewis 碱发生酸碱反应。



## 第六节 确定有机化合物结构的步骤与方法

有机化合物主要来源于两个途径: 一是从天然的动植物机体中获取; 二是化学合成。无论是从哪种途径得到的物质, 最初都是含有多种杂质的混合物。要想得到自己想要的化合物, 首先要做分离纯化工作。

### 一、分离纯化

通常有机化合物的分离纯化方法有蒸馏、重结晶和升华以及色谱法等。对于这些的具体方法可在实验课中学习。化合物经分离纯化之后, 还需要检查其纯度。通常, 通过测定化合物的物理常数, 如测熔点 (固体), 测沸点 (液体) 及色谱等验证。

色谱技术, 包括薄层色谱、纸层色谱、柱层色谱、气相色谱和高效液相色谱。对于化合物的分离、纯化和纯度鉴定等方面的应用, 越来越多, 越来越广泛。尤其是高效液相色谱, 又称高压液相层析 (简称 HPLC), 它的特点是分离效率高; 分离速度快, 比经典的柱层色谱要快数百倍; 分析样品纯度所需样品量可少到 1mg 内。HPLC 在有机化学、药物化学、生物化学和医学等领域都已广泛使用。



## 二、元素分析

通过分离提纯手段得到了纯化合物之后,需进一步知道这种化合物是由哪几种元素组成的,各元素的百分含量又是多少。只有确定了分子的元素组成及其百分含量才能进一步确定未知化合物的实验式和分子式。这就是元素定性和定量分析的目的。元素定量分析一般都由单位的专职人员做。

## 三、确定实验式和分子式

实验式是最简单的化学式,表示组成化合物分子的元素种类和各元素间原子的最小个数比。例如,实验式  $\text{CH}_2$ , 就是指某化合物分子是由 C 和 H 两种元素组成, C 和 H 原子最小个数比为 1:2。实验式的计算方法是将各元素的重量百分含量除以相应元素的相对原子质量,求出该化合物中各元素间原子的最小个数比例。即可得出该化合物的实验式。例如,有一化合物从元素分析得知含有 C、H、O 三种元素,各元素的重量百分含量分别为碳 40.00%, 氧 53.34%, 氢 6.66%, 则该化合物的实验式计算如下:

从元素周期表中可知碳、氢和氧原子的相对原子质量分别为 12.01、1.008 和 16.00。

$$\begin{aligned}\text{碳氢氧原子的最小个数比} &= \frac{40.00}{12.01} : \frac{6.66}{1.008} : \frac{53.34}{16.00} \\ &= 1 : 2 : 1\end{aligned}$$

该化合物的实验式为  $\text{CH}_2\text{O}$ 。

实验式仅仅表示分子中各元素间原子个数比例,一般并不代表分子中真正所含的原子数目。因此,实验式不能代表化合物的分子式。只有在测定相对分子质量之后,方才能确定化合物的分子式。分子式与实验式是倍数关系。有时实验式就是分子式。例如,实验式为  $\text{CH}_2\text{O}$  的化合物,若测得的相对分子质量为 30,则它的分子式也是  $\text{CH}_2\text{O}$ ;若测得的相对分子质量为 60,则它的分子式为  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 。如果测得的分子质量为 90,则它的分子式为  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ 。

过去测定化合物分子的相对分子质量通常采用沸点升高法和冰点降低法等经典的物理化学方法。现在测定化合物分子相对分子质量通常用高科技的质谱法(可详见有关专著)替代了过去的经典方法。目前用高分辨质谱仪只要用几毫克的样品就可精密测得化合物的相对分子质量。用质谱仪测定化合物的相对分子质量等工作,目前一般都是由专职人员操作。

## 四、结构式的测定

分子式相同,结构式截然不同,这种现象在有机化合物中屡见不鲜。因此,确定了化合物的分子式之后,还必须测定其结构式。过去,通常是用经典的化学方法确定化合物结构式:首先用有机化学反应证实化合物分子中存在的官能团;然后在实验室用降解反应初步确定化合物的结构;最后用有机合成方法在实验室合成该化合物,以此确证化合物的结构。这种方法,准确率低,而且费时,有时甚至要花费几年、几十年才能确定一个较复杂化合物的结构。随着科学技术的发展,化合物结构测定方法,也发生了质的变化。目前,主要是用红外光谱、紫外光谱、核磁共振谱和质谱等技术测定有机化合物的结构。其特点是样品用量少、快捷和准确率高。红外光谱可以确定化合物分子中存在什么官能团;紫外



光谱可揭示化合物中是否有共轭体系存在；核磁共振谱可以提供分子中氢原子与碳原子及其他原子的结合方式，它是测定有机化合物结构最主要的方法。有关前三个波谱的基本原理和应用等内容将在第十三章中介绍。

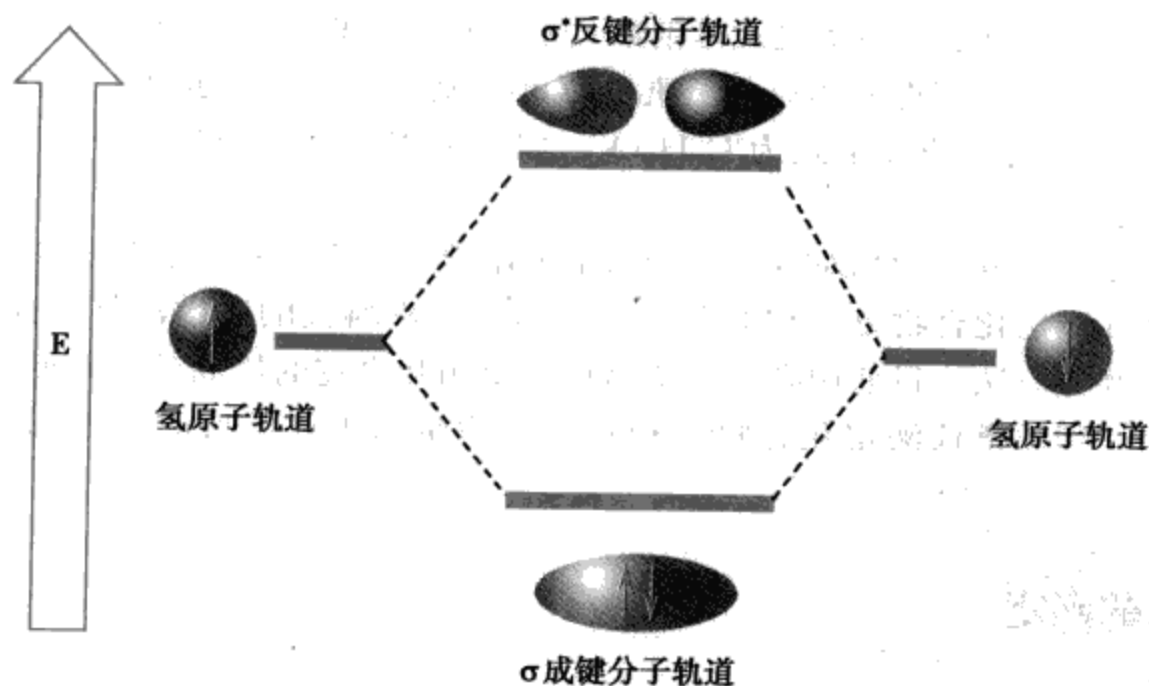
另外，X-射线衍射可以揭示化合物晶体中各原子的几何形状。对确定复杂分子的空间构型非常有用。有关这方面的详细内容可参见有关专著。这儿不再赘述。

确定一个未知化合物的结构是一项十分艰巨而细致的研究工作，必须一丝不苟按程序行事。对于要验证一个已知化合物（样品）结构的准确程度，当然工作过程要比研究未知物简单些，一般不需做元素分析，但样品必须是纯品，方能做其他方面的鉴定。可先测定样品有关的物理常数，如熔点或沸点等，所得数据，再与文献记载的相对照，观其是否一致。必要时，还可做有关的波谱图和色谱图确证。并可与相同的标准化合物的图谱作对照，看两者是否一致。

## 第七节 分子轨道和共振理论的基本要点

### 一、分子轨道

分子中的电子如同原子中的电子一样，也占据着轨道。分子轨道（molecular orbitals）是原子轨道的线性组合。分子轨道数目与其成键原子轨道数相等，也就是说有几个成键原子轨道就有几个分子轨道。两个成键原子轨道组合成两个分子轨道；一个是成键轨道，比组成它的原子轨道能量低，稳定。另一个为反键轨道，比组成它的原子轨道能量高、不稳定。例如，氢的分子轨道（图 1-9），两个氢原子在形成共价键之前，每个电子是在原子轨道中；形成共价键之后，两个电子都在成键轨道中，反键轨道是空的。



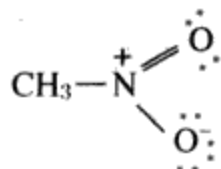
●图 1-9 氢的原子轨道和分子轨道

从图 1-9 可见在成键轨道中，电子密集在两核间的区域，电子受到两核的吸引力增加，从而降低体系的能量。相反在反键轨道中，电子并不密集在两核间，大部分时间是处在比在单独的原子轨道更远离核的区域，因此核间吸引力减小，排斥力增加，导致体系的能量高于两个单独原子的能量。在一般情况下，分子的反键轨道内没有电子，只有当分子呈激发状态时才有电子。



## 二、共振理论

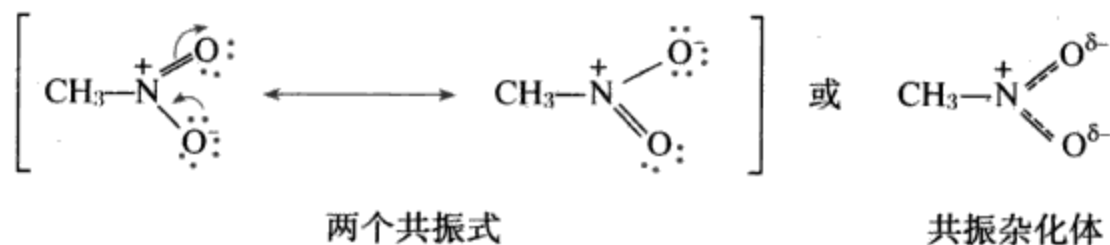
有些化合物不能用一个单一的 Lewis 结构式表示。例如，硝基甲烷 ( $\text{CH}_3\text{—NO}_2$ ) 它的一个 Lewis 结构式如下：



上述 Lewis 结构式中，标出了正负电荷的位置，说明“N”和“O”之间的键是由“N”提供的一对电子形成的共价键。

硝基甲烷的 Lewis 结构式中有一个 N—O 单键和一个 N=O 双键。通常单键要比双键长。但 X-射线衍射证实硝基甲烷分子中两个氮氧键的键长度相同，都是 122pm。显然，上述 Lewis 结构式不能体现硝基甲烷分子的真实结构。那么硝基甲烷的真实结构应该怎样表述呢？可以通过共振理论 (resonance theory) 表述。

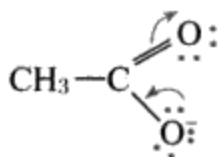
共振理论的基本内容是：一个分子或离子可以用两个或两个以上只是电子位置不同的 Lewis 结构式表示。在共振理论中，每一个 Lewis 结构式称为共振式，任何一个单一的共振式并不能代表分子或离子的真实结构，只有共振式的群体或共振杂化体 (resonance hybrid) 能代表分子或离子的真实结构。例如，硝基甲烷的结构可以用下列两个共振式或共振杂化体表示。



弯箭头 ( $\curvearrowright$ ) 表示电子对的移动，一对电子移向一个原子，同时离开另一个原子，导致电荷移动。双箭头 “ $\longleftrightarrow$ ” 是共振符号，它表示硝基甲烷是一个具有两个结构特征的单一化合物。也就是说硝基甲烷是这两个共振式的共振杂化体。在上述共振杂化体中，每个氧原子都带等同的负电荷 ( $\delta^-$ )，两个氮氧键，既不是单键，也不是双键，而是介于单键与双键之间的两个完全相同的键。

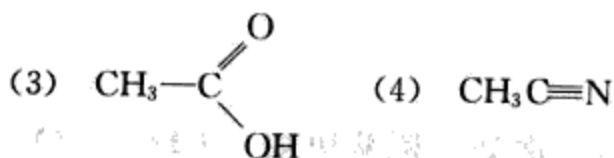
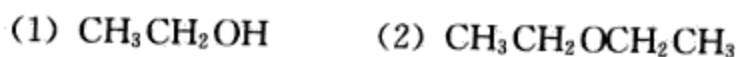
书写同一个化合物分子或离子的不同共振式应注意几点：第一，所有原子的相对位置不变，只有电子的位置改变；第二，用双箭头，“ $\longleftrightarrow$ ” 连接共振式。

问题 1-3 醋酸根的一个 Lewis 结构式如下，请分别用共振式和共振杂化体两种形式写出醋酸根的真实结构。

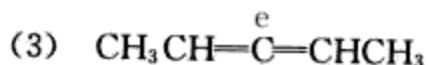
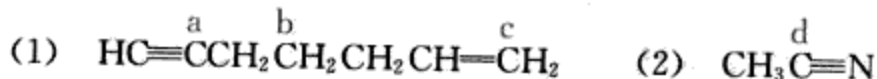


## 习 题

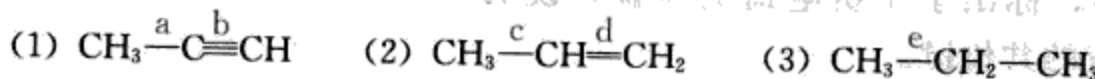
1-4 分别写出下列化合物的简化 Lewis 结构式。



1-5 指出下列化合物中标有字母的碳原子的杂化类型。



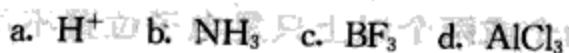
1-6 将下列化合物中标有字母的碳碳键 (C—C)，按照键长增长排列其顺序。



1-7 写出下列化合物的共轭碱。

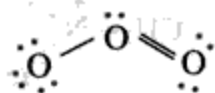


1-8 指出下列化合物或离子哪些是 Lewis 酸，哪些是 Lewis 碱。



1-9 已知化合物 A 含有 C、H、N、O 四种元素，其重量百分含量分别为 49.3%、9.6%、19.6% 和 22.7%；又知质谱测得该化合物的相对分子质量为 146。写出该化合物的实验式和分子式。

1-10 大气层中的臭氧 ( $\text{O}_3$ ) 能吸收高能量紫外放射线，它是人类免受紫外辐射的保护屏障。下列为臭氧分子的一个可能的共振式。试以共振式群体写出代表臭氧分子的真实结构。



(吕以仙)

## 第二章 烷烃和环烷烃

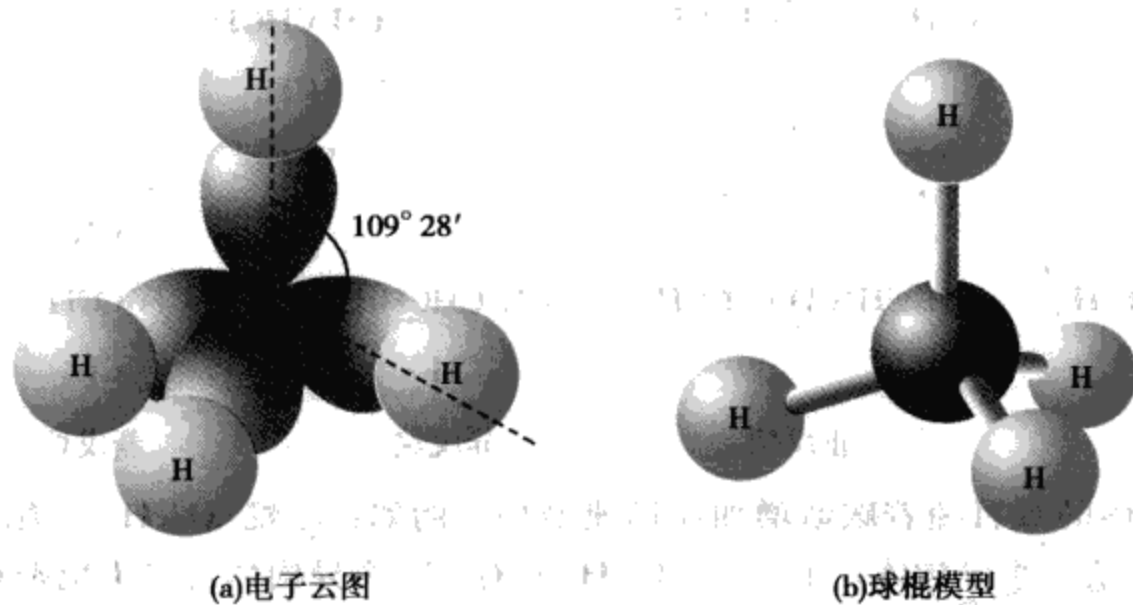
由碳和氢两种元素组成的化合物称为烃 (hydrocarbon)，其他各类有机化合物可视为烃的衍生物 (derivatives)，如甲醇  $\text{CH}_3\text{OH}$  可视为  $\text{CH}_4$  分子中的一个 H 原子被羟基 ( $-\text{OH}$ ) 取代的产物。

本章所学习的烷烃和环烷烃的结构、命名法、异构现象、物理和化学性质等内容，是学习后续各章的基础；烷烃的自由基反应是有机化学的典型反应之一，也是从分子水平理解和研究人体生物自由基化学过程的基础；烷烃和环烷烃构象的学习为深入理解许多生物分子的立体结构与活性的关系打下基础。

### 第一节 烷 烃

#### 一、烷烃的结构

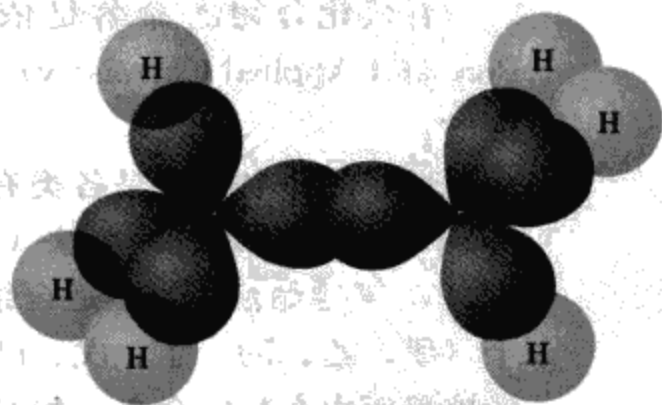
烷烃 (alkane) 分子中的所有碳原子均为  $sp^3$  杂化，各原子之间都以单键 ( $\sigma$  键) 相连。甲烷是最简单的烷烃分子，分子中的碳原子的 4 个  $sp^3$  杂化轨道分别与 4 个氢原子的  $s$  轨道沿键轴方向重叠，形成 4 个  $\text{C}-\text{H}$   $\sigma$  键，分子中的键角均为  $109^\circ 28'$ ，在空间呈正四面体排布，如图 2-1 (a) 和 (b) 所示：



●图 2-1 甲烷分子的结构

从乙烷开始，分子中除具有  $\text{C}-\text{H}$  ( $sp^3-s$  型)  $\sigma$  键外，开始出现碳碳 ( $sp^3-sp^3$  型)  $\sigma$  键，电子云沿键轴近似于圆柱形对称分布，如图 2-2 所示。当成键原子绕键轴旋转时，不会改变成键轨道的重叠程度，即两个成键原子可绕键轴“自由”旋转。由于  $\sigma$  键的轨道重叠程度大，所以键强度大，对化学试剂很稳定。

烷烃中的各个碳原子均为饱和碳原子，按照与它直接连接的碳原子的数目不同，可分为伯、仲、叔、季碳原子，相应的又称为一、二、三、四级碳原子，分别用  $1^\circ$ 、 $2^\circ$ 、 $3^\circ$  和  $4^\circ$  表示。

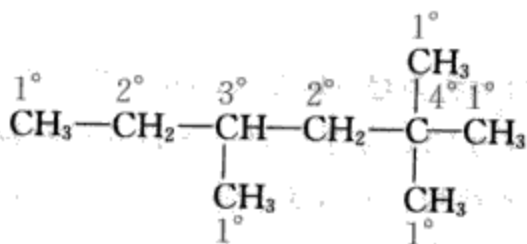


●图 2-2 乙烷分子结构的电子云图





伯碳原子是只与 1 个其他碳原子直接相连的碳原子。仲碳原子是与 2 个其他碳原子直接相连的碳原子。叔碳原子是与 3 个其他碳原子直接相连的碳原子。季碳原子是与 4 个其他碳原子直接相连的碳原子。例如：



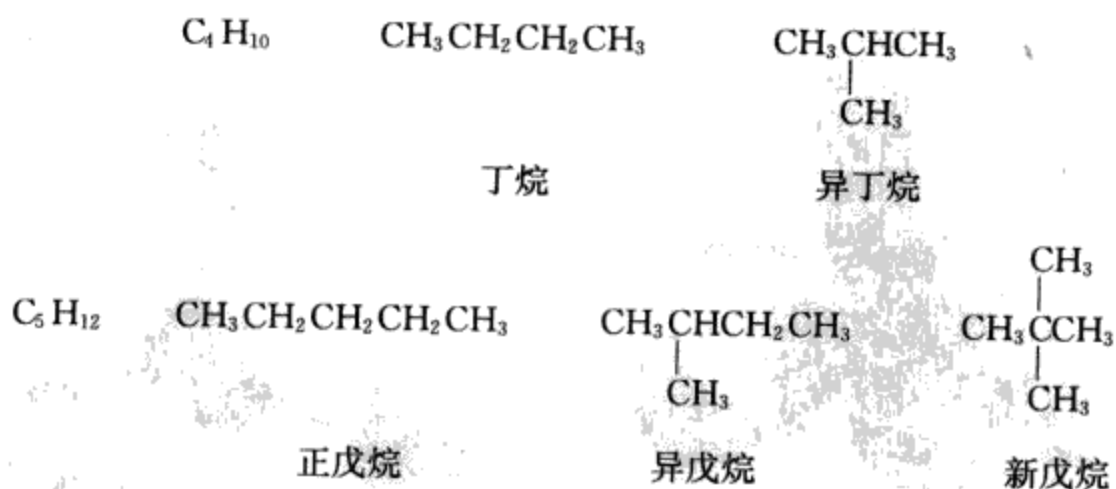
除季碳原子外，伯、仲、叔碳原子上的氢原子，分别称为伯氢原子（ $1^\circ$  氢原子）、仲氢原子（ $2^\circ$  氢原子）和叔氢原子（ $3^\circ$  氢原子）。不同类型氢原子的相对反应活性各不相同。

## 二、烷烃的构造异构和命名

分子中原子间相互连接的次序和方式称为构造。构造异构是指分子式相同，分子中原子间相互连接的次序和方式不同而形成不同化合物的现象。分子式相同的不同化合物彼此互为同分异构体，简称异构体（isomers）。

### （一）烷烃的碳链异构

甲烷、乙烷和丙烷分子中的碳原子只有一种连接的方式，所以无异构体。随着烷烃中碳原子数的增加，碳原子就可以有多种连接的方式，具有相同分子式，仅由于碳链结构不同而产生的同分异构现象称为碳链异构，碳链异构是构造异构中的一种。



同分异构体的数目随着碳数增加而迅速增加。例如：己烷（ $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ）有 5 个异构体，庚烷（ $\text{C}_7\text{H}_{16}$ ）有 9 个异构体，十二烷（ $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ ）有 355 个异构体，二十烷则有 366 319 个异构体。

### （二）烷烃的命名

有机化合物的命名是依据国际化学会命名法，即 IUPAC（International Union of Pure and Applied Chemistry）规则。我国的命名法是根据汉字特点，按照 IUPAC 规则拟定的。

烷烃的命名原则是各类有机化合物命名的基础。通常分为普通命名法（common nomenclature）和系统命名法（systematic nomenclature）。

1. 普通命名法 只适合结构简单的烷烃的命名。烷烃分子中碳数在 10 以下的，用天干（甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸）表示碳原子的个数，10 个碳原子以上的烷烃用中文数字命名。如  $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ （十一烷）。烷烃的词尾用烷，相应的英文后缀为 -ane，常见的烷烃英文名称见表 2-1。

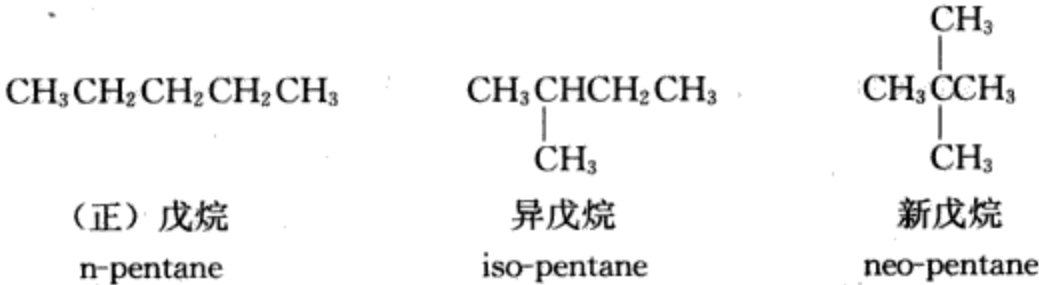


表 2-1 1~12 碳的直链烷烃

中文名	英文名	结构式	中文名	英文名	结构式
甲烷	methane	CH <sub>4</sub>	庚烷	heptane	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>
乙烷	ethane	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	辛烷	octane	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>
丙烷	propane	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	壬烷	nonane	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>
丁烷	butane	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	癸烷	decane	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>
戊烷	pentane	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	十一烷	undecane	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>3</sub>
己烷	hexane	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	十二烷	dodecane	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> CH <sub>3</sub>

为了区分烷烃的异构体，常用一些词头来表示，“正”字，表示直链烷烃，异和新分

别表示碳链一端具有  $\text{CH}_3\text{CH}-$  和  $\text{CH}_3-\text{C}-$ ，此外，再无其他取代基的烷烃，英文分别用 n-, iso-和 neo- 表示。例如：



烃分子中去掉一个氢原子，所剩下的基团叫做烃基，用 R-表示。命名烷基时，把相应的烷烃命名中的“烷”字改为“基”字。烷基的英文命名只需将烷烃词尾的 -ane 改为 -yl，常见的烷基结构和名称如表 2-2：

表 2-2 常见烷基的结构与名称

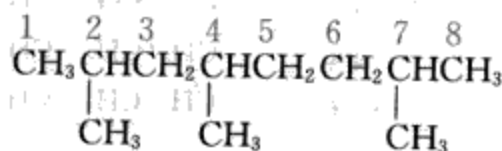
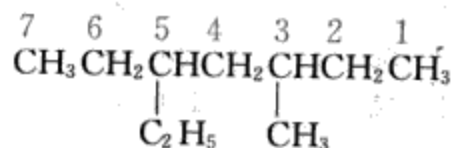
常见基团的结构	中文名称	英文名称	简写
CH <sub>3</sub> —	甲基	methyl	Me
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> —	乙基	ethyl	Et
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	(正) 丙基	n-propyl	n-Pr
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	异丙基	isopropyl	iso-Pr
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —	丁基	butyl	n-Bu
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	仲丁基	sec-butyl	sec-Bu
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	异丁基	iso-butyl	iso-Bu
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	叔丁基	tert-butyl	tert-Bu

2. 系统命名法 直链烷烃的系统命名法和普通命名法基本相同，只是不写“正”字；带有侧链的烷烃可看作是直链烷烃的烷基取代衍生物。系统命名时，主要是确定主链及取代基的位次、数目和名称。烷烃系统命名法的要点是：

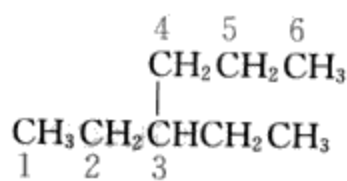


(1) 选主链：选择含有取代基最多的连续的最长碳链为主链，以此作为“母体烷烃”，并按主链所含碳原子数命名为某烷。

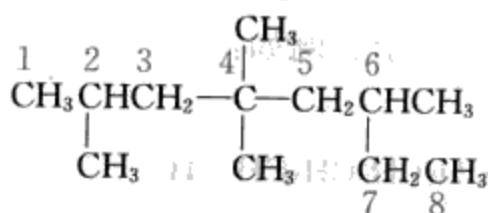
(2) 编号：主链上若有取代基，则从靠近取代基的一端开始编号，主链上的碳原子依次用 1、2、3、… 标出其位次；两个不同的取代基位于相同位次时，按次序规则（见第三章）中排列小的取代基具有较小的编号；当两个相同取代基位于相同位次时，应使第三个取代基的位次尽可能小。例如：



(3) 命名：主链为母体化合物，若连有多个相同的取代基时，则合并取代基，并在取代基名称前，用二、三、四……数字表明取代基的数目，英文名称中分别用词头 di、tri 和 tetra 表示二个、三个和四个，各取代基的位次都应用数字标出，并用“,” 隔开；取代基的位次与名称之间用半字线连接起来，写在母体化合物名称的前面。例如：



3-乙基己烷  
3-ethylhexane

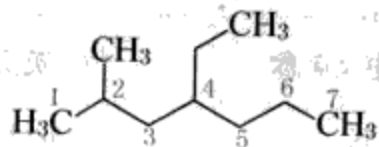


2,4,4,6-四甲基辛烷  
2,4,4,6-tetramethyloctane

主链上若连有不同的取代基，应按次序规则（见第三章）确定不同基团的优先顺序，然后依据优先基团后列出的原则将取代基先后列出。下列是几个简单烷基的优先顺序：

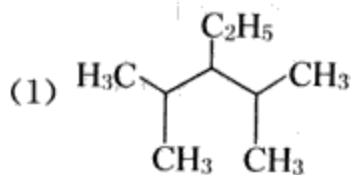
异丙基 > 丙基 > 乙基 > 甲基

在英文命名中，取代基是按字首的字母排列顺序先后列出。



2-甲基-4-乙基庚烷  
4-ethyl-2-methylheptane

问题 2-1 写出化合物的名称。



### 三、烷烃的构象异构

由于碳碳单键的自由旋转，导致分子中原子或原子团在空间的不同排列方式称为构象 (conformation)。由此产生的异构体称为构象异构体 (conformational isomer)。构象异构体的分子构造相同，但其空间排列取向不同，因此构象异构是立体异构中的一种。

#### (一) 乙烷的构象

乙烷是最简单的含有 C—C 单键的化合物，如果乙烷分子中的一个碳原子不动，另一

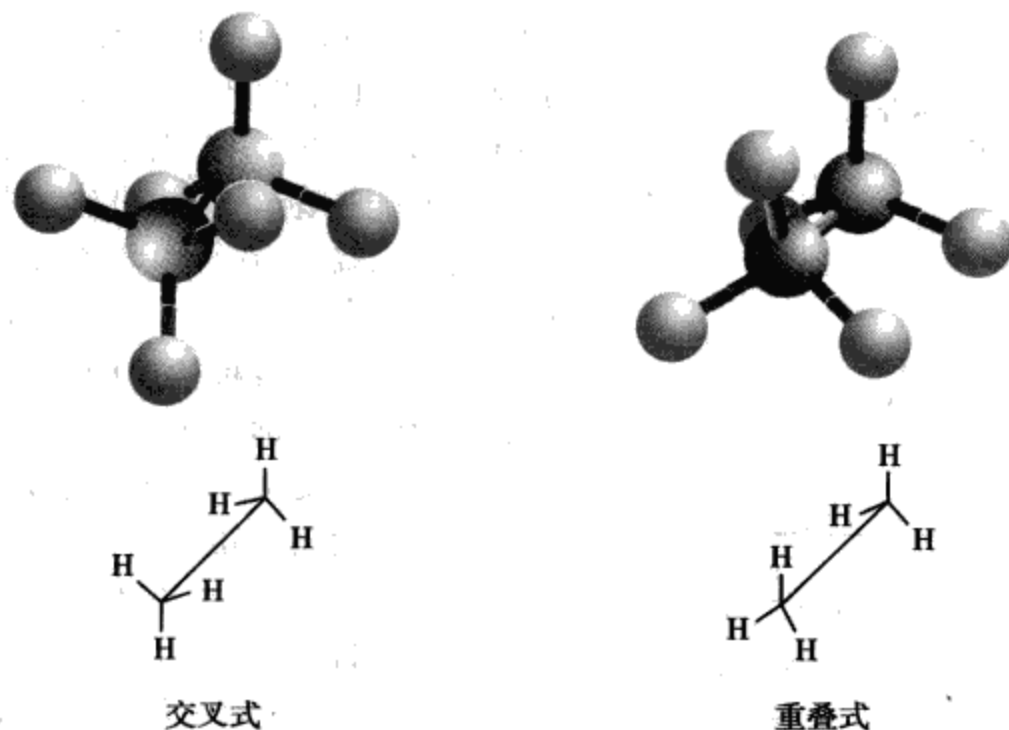




个碳原子围绕 C—C  $\sigma$  键旋转时, 则一个碳原子上的三个氢原子相对另一个碳原子上的三个氢, 可以有无数种不同的空间排列, 可产生无数种构象异构体, 其中重叠式 (eclipsed) 和交叉式 (staggered) 是两种典型的构象。

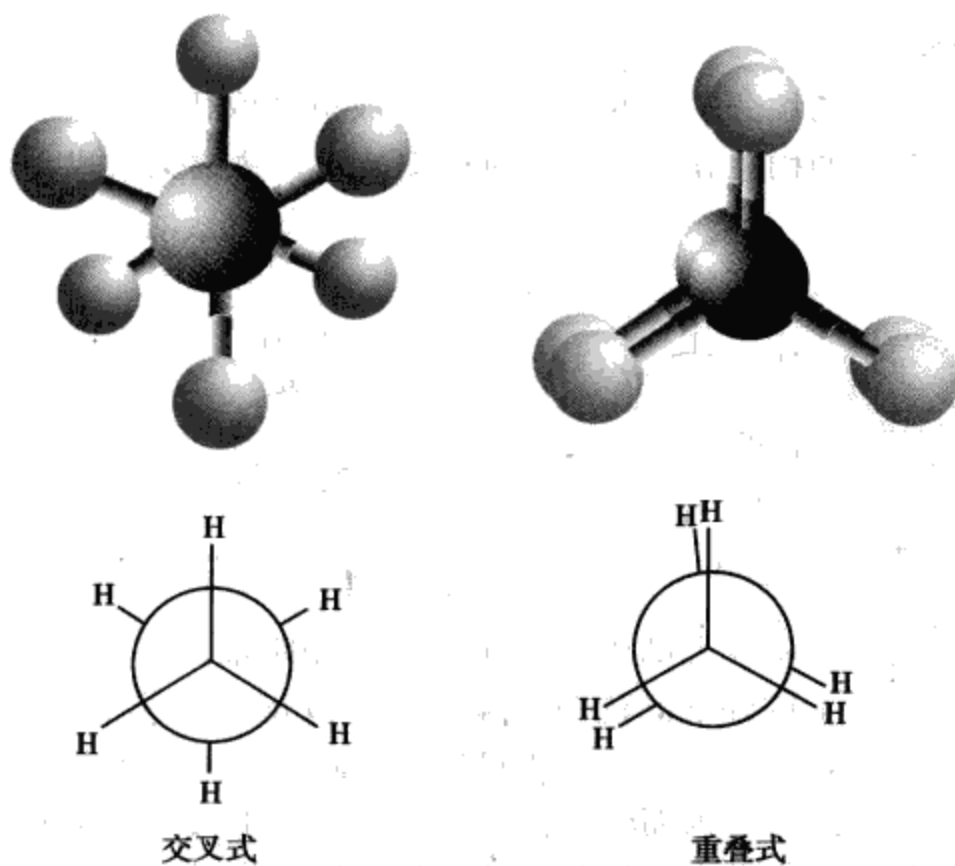
1. 构象的表示方法 常用锯架式 (sawhorse formula) 和纽曼投影式 (Newman projection formula) 表示乙烷的构象。

锯架式是从分子模型的侧面观察分子所得的立体的表达方式, 能直接反映碳原子和氢原子在空间的排列情况 (见图 2-3)。



●图 2-3 乙烷的锯架式

纽曼投影式是沿着 C—C 键轴观察分子模型所得的平面的表达方式, 从圆圈中心伸出的三条直线, 表示离观察者近的碳原子上的价键, 而从圆周向外伸出的三条短线, 表示离



●图 2-4 乙烷的纽曼投影式

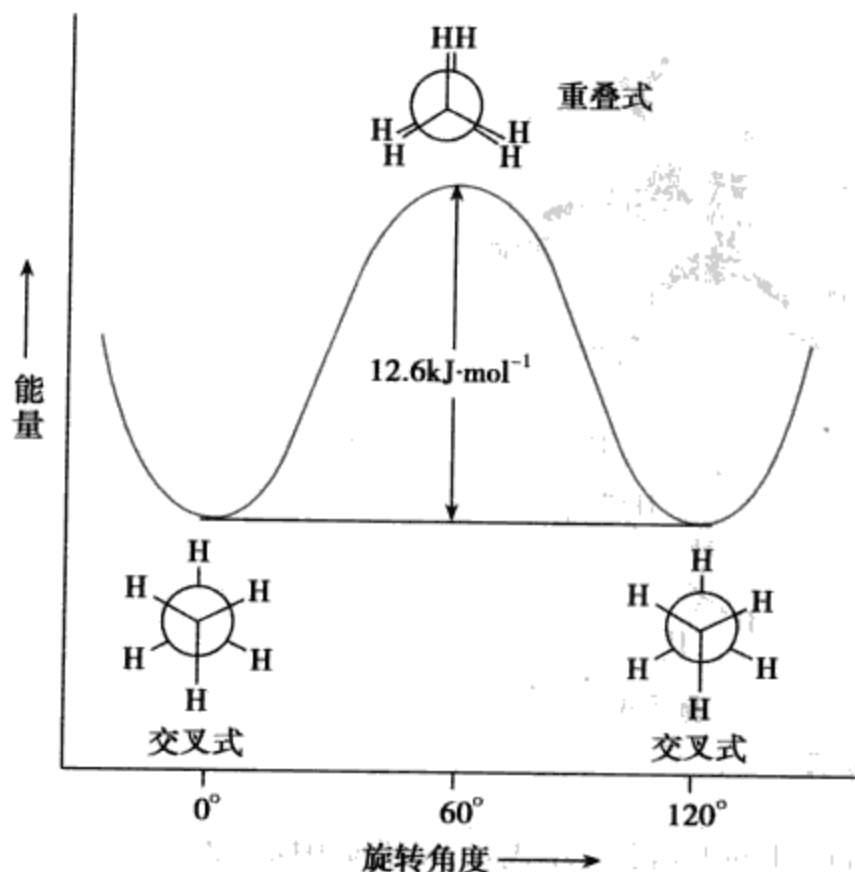


观察者远的碳原子上的价键(见图2-4)。

2. 乙烷构象之间的能量变化及优势构象 在化合物分子中非键合的原子之间存在着相互作用力,其作用力的大小与原子间的距离有关,当该距离等于或大于它们的范德华(van der Waals)半径之和时,就相互吸引;当该距离小于 van der Waals 半径之和,它们就彼此排斥,从而产生 van der Waals 张力,这种张力又称为空间张力。

当乙烷分子处于交叉式构象时,两个碳原子上的氢原子之间相距最远,相互间斥力最小,分子的能量最低;随着分子中 C—C 键相对旋转,碳上氢原子之间的距离越来越近,相互之间的斥力逐渐增大,分子的内能逐渐升高,当碳原子上的氢原子距离最近时,分子

的内能达到最高,此时乙烷分子处于重叠式;随着 C—C 键的继续相对旋转,碳上氢原子之间的距离越来越远,相互之间的斥力逐渐减小,分子的内能逐渐降低,最终乙烷分子又恢复到交叉式。乙烷分子的构象变化及能量变化曲线见图2-5。



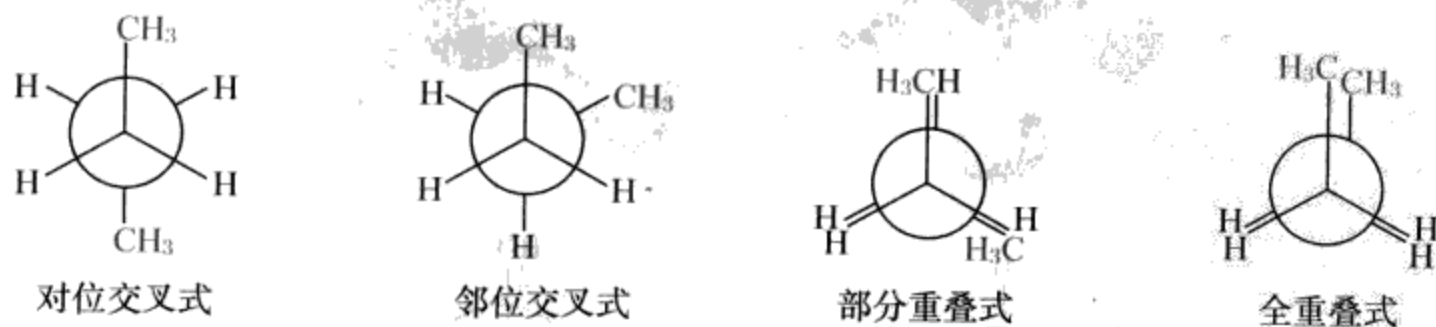
●图2-5 乙烷分子构象的能量曲线

乙烷分子的各种构象中,能量最低的构象是最稳定构象,也称为优势构象。交叉式构象的能量最低,所以交叉式是乙烷稳定的优势构象。乙烷的交叉式构象比重叠式构象低  $12.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,分子间的这一能垒并不难逾越,因为室温下分子间的碰撞即可产生  $83.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  的能量,足以使 C—C 键“自由”旋转,致使各构象间迅速互变,因此乙烷分子体系成为无数个构象异构体的动态平衡混合物,无法分离出其中某一构象异构体,但大多数乙烷分子是以最稳定的交叉式构象状态存在。介于交叉式和重叠式两种

构象之间,尚有无数种构象,其能量也介于两者之间。

## (二) 丁烷的构象

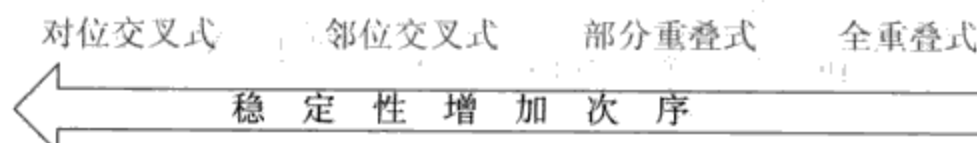
正丁烷分子可看作是乙烷分子中的两个氢原子被甲基取代,当围绕  $\text{C}_2-\text{C}_3$  键旋转时,丁烷分子会出现4种典型的构象异构体,即对位交叉式、邻位交叉式、部分重叠式和全重叠式。



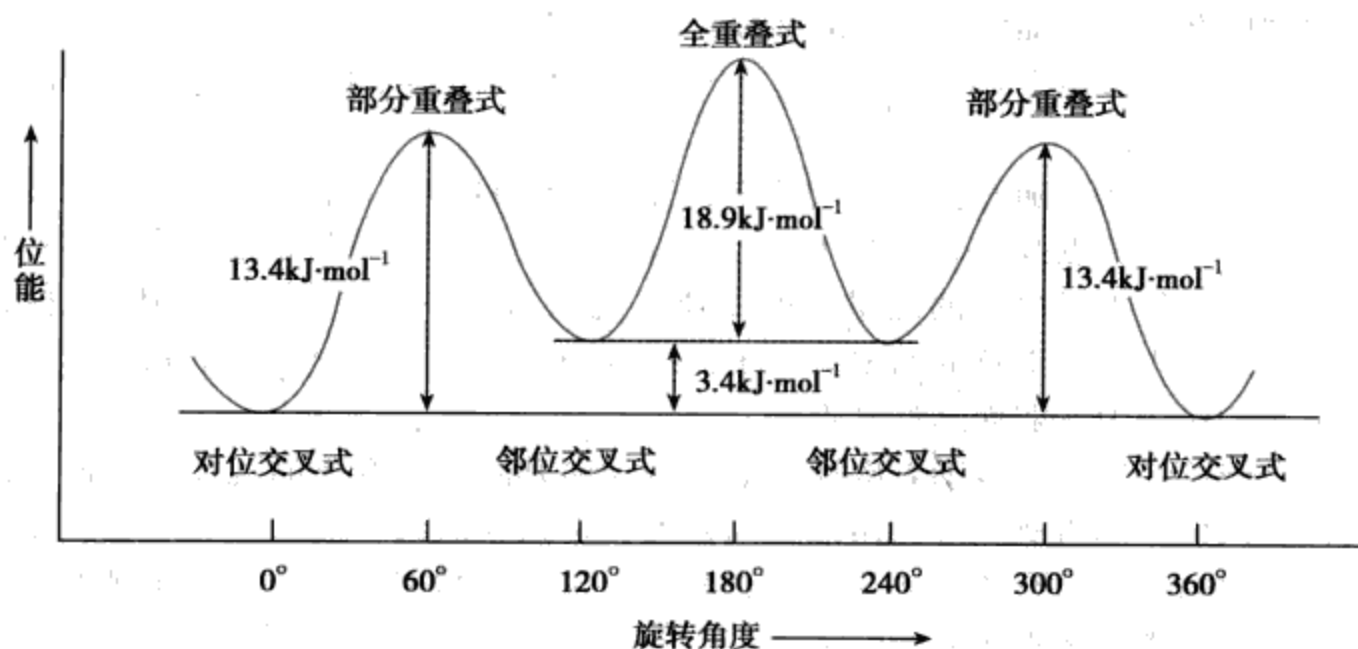
对位交叉式中,两个体积较大的甲基处于对位,相距最远,基团间的相互斥力最小,分子的能量最低,这是正丁烷分子的优势构象,大多数正丁烷分子以这种优势构象存在;邻位交叉式中的两个甲基处于邻位,靠得比对位交叉式近,两个甲基之间的相互斥力使这种构象的能量较对位交叉式高,因而较不稳定;全重叠式中的两个甲基及氢原子都各处于重叠位置,相互间的相互斥力最大,故分子的能量最高,是最不稳定的构象;部分重叠式中,甲基和氢原子的重叠使其能量较高,但比全重叠式的能量低。因此4种典型构象的稳



定性次序如下：

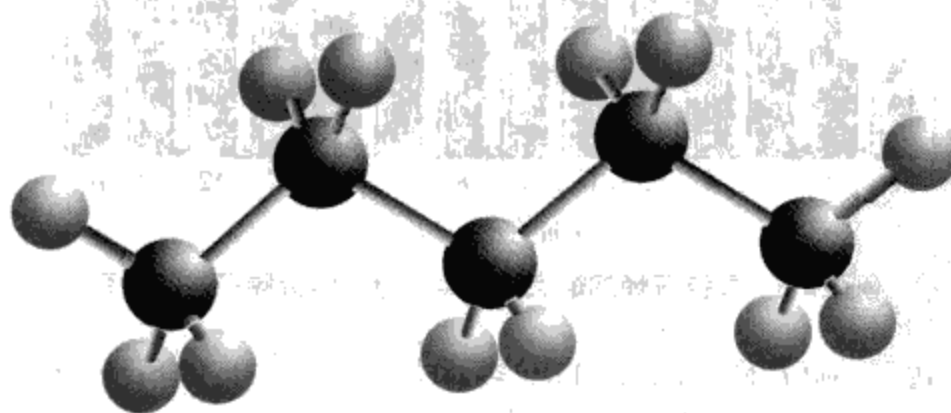


从正丁烷分子绕  $C_2-C_3$  键旋转时的能量曲线图 (图 2-6) 可见, 正丁烷各种构象之间的能量差别不太大。在室温下分子碰撞的能量足可引起各构象间的迅速转化, 因此正丁烷实际上是构象异构体的混合物, 但主要是以对位交叉式和邻位交叉式的构象存在, 前者约占 63%, 后者约占 37%, 其他两种构象所占的比例很小。



●图 2-6 正丁烷  $C_2-C_3$  旋转时各种构象的能量曲线

随着正烷烃碳原子数的增加, 它们的构象也随之而复杂, 但其优势构象都类似正丁烷的能量最低的对位交叉式。因此, 直链烷烃的碳链在空间的排列, 绝大多数是锯齿形 (见图 2-7), 而不是一条真正的直链。通常只是为了书写方便, 才将结构式写成直链的形式。下面就是戊烷分子结构在空间的排列构象。



●图 2-7 戊烷分子结构球棍模型

分子的构象不仅影响化合物的物理和化学性质, 而且还对一些生物大分子 (如蛋白质、酶、核酸) 的结构和性能产生影响。许多药物分子的构象异构与药物生物活性密切相关, 药物受体一般只与药物多种构象中的一种结合, 这种构象称为药效构象。药物的非药效构象异构体很难与药物的受体结合, 通常低效或无药效。例如, 抗震颤麻痹药物多巴胺作用于受体的药效构象是对位交叉式。



问题 2-2 多巴胺的结构式为 NCCc1ccc(O)c(O)c1，画出其对位交叉式的药效构象（考虑围绕  $C_1-C_2$  键的旋转）。

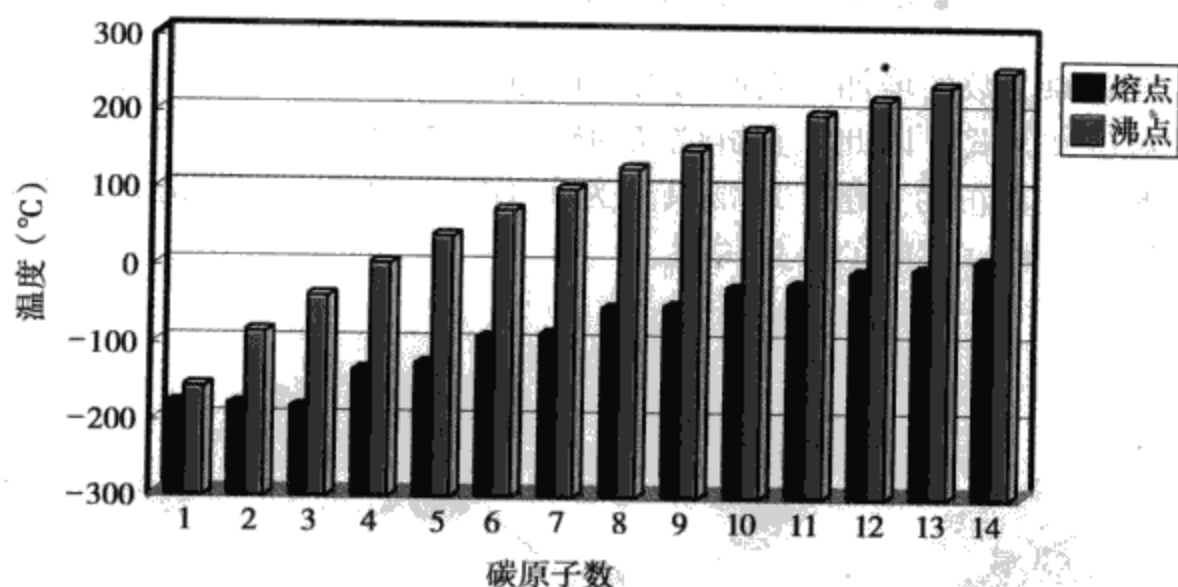
#### 四、烷烃的物理性质

有机化合物的物理性质，一般是指状态、沸点、熔点、密度、溶解度、折光率等。烷烃同系物的物理性质通常随碳原子数的增加，而呈现规律性的变化。

状态：在室温和常压下，正烷烃中  $C_1 \sim C_4$  是气体， $C_5 \sim C_{17}$  是液体， $C_{18}$  以上的高级正烷烃是固体。

沸点：正烷烃的沸点随着碳原子的增多而呈现出有规律的升高。除了很小的烷烃外，每增加 1 个碳原子，沸点升高  $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 。这是由于烷烃的碳原子数越多，分子间作用力越大，使之沸腾就必须提供更多的能量，所以沸点就越高。但在同分异构体中，支链越多，沸点越低。这是因为随着支链的增多，分子的形状趋于球形，减少了分子间有效接触的程度，使分子间的作用力变弱而降低沸点。

熔点：直链烷烃的熔点也随着碳原子数的增加而升高，但变化的规律性与沸点的变化有所不同：含偶数碳的直链烷烃的熔点升高幅度比奇数碳的大一些（图 2-8）。这是由于熔点不仅与分子间的作用力有关，还与分子在晶格中排列的紧密度有关。分子越对称，其在晶格中排列的越紧密，熔点越高。



● 图 2-8 直链烷烃的熔点和沸点与分子中碳原子数的关系

密度：正烷烃的密度随着碳原子数的增多而增大，但在  $0.8\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  左右时趋于恒定。所有烷烃的密度都小于  $1\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，烷烃是所有有机化合物中密度最小的一类化合物。

溶解度：烷烃分子是非极性或弱极性的化合物。根据“极性相似者相溶”的经验规律，烷烃易溶于非极性或极性较小的苯、氯仿、四氯化碳、乙醚等有机溶剂，而难溶于水和其他强极性溶剂。





## 五、烷烃的化学性质

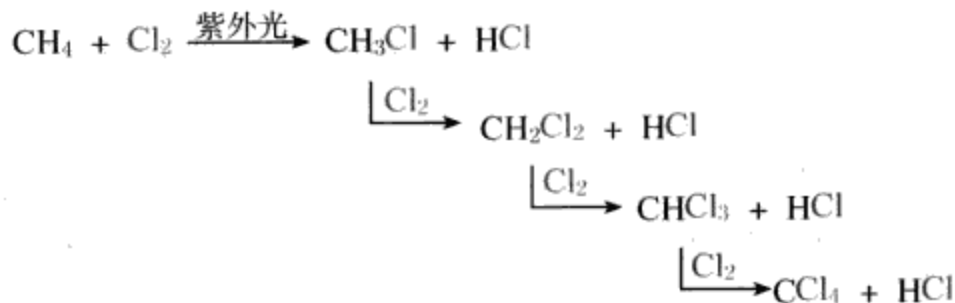
### (一) 稳定性

烷烃分子中只有稳定的 C—C  $\sigma$  键 和 C—H  $\sigma$  键，所以烷烃具有高度的化学稳定性。在室温下，烷烃与强酸、强碱、强氧化剂、强还原剂一般都不发生反应，烷烃常用作溶剂和药物基质。烷烃在适宜的反应条件下，如光照、高温或在催化剂的作用下，也能进行一些反应，主要有卤代反应。

### (二) 卤代反应

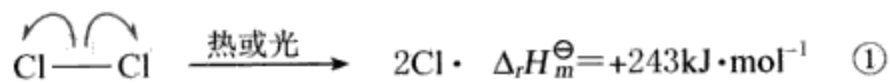
有机化合物分子中的氢原子（或其他原子）或基团被另一原子或基团取代的化学反应称为取代反应（substitution reaction）。烷烃分子中的氢原子被卤素原子取代的反应称为卤代反应（halogenation reaction）。

1. 甲烷的卤代反应 在紫外光照射或加热至 250~400℃ 的条件下，甲烷和氯气的混合物可剧烈地发生氯代反应，反应一般情况下较难限定在一元取代的阶段，得到氯化氢和一氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷（氯仿）及四氯甲烷（四氯化碳）的取代混合物。但可以通过控制反应条件，利用各自不同的沸点将其分开。

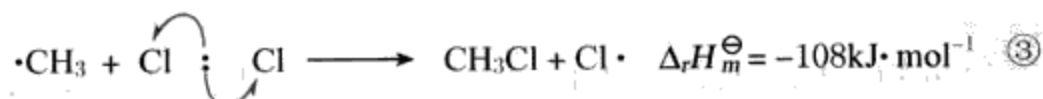
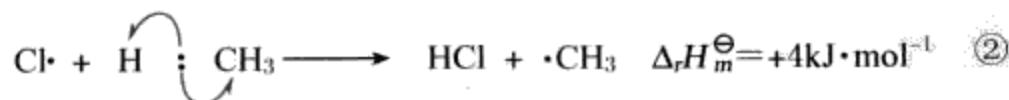


2. 卤代反应的机制 反应机制是对某个化学反应逐步变化过程的详细描述。它是以大量的实验事实为依据，做出的理论推导。烷烃的卤代反应机制可分为链引发、链增长和链终止三个阶段，下面是甲烷卤代形成一氯甲烷的反应机制：

(1) 链引发阶段（chain-initiating step）：在该阶段氯分子从光或热中获得能量，发生共价键的均裂，生成高能量的氯自由基。自由基是带有单电子的原子或基团，非常活泼的，只能在瞬间存在，一旦形成就有很强的获取一个电子形成稳定的八隅体结构的倾向，因而具有很强的反应活性。



(2) 链增长阶段（chain-propagating step）：氯自由基夺取甲烷分子中的一个 H 原子，形成氯化氢分子和一个新的甲基自由基。紧接着活泼的甲基自由基再夺取氯分子中的一个氯原子，形成一氯甲烷和一个新的氯自由基。

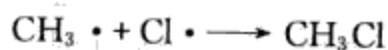
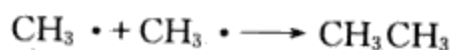
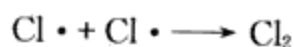


甲烷的氯代反应，每一步都消耗一个活泼的自由基，同时又为下一步反应产生另一个活泼的自由基，所以这是自由基的链反应（free radical chain reaction）。

反应式③是放热反应，所放出的能量足以补偿反应②所需吸收的能量，因而可以不断地进行反应，将甲烷转变为一氯甲烷。新生成的氯自由基又可重复上述②和③步的反应。



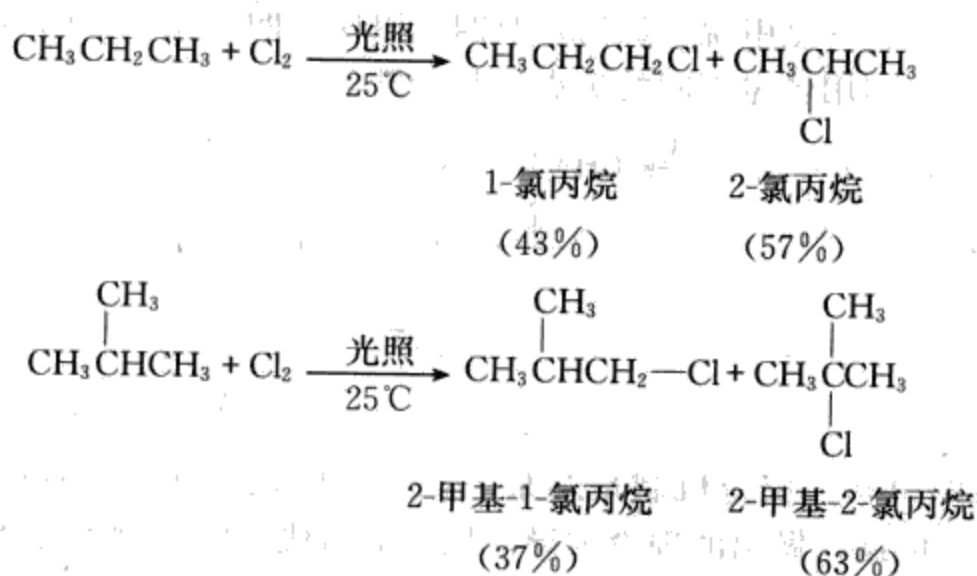
(3) 链终止 (chain-terminating step): 自由基一旦相互碰撞结合成分子, 取代反应就可逐渐终止。例如:



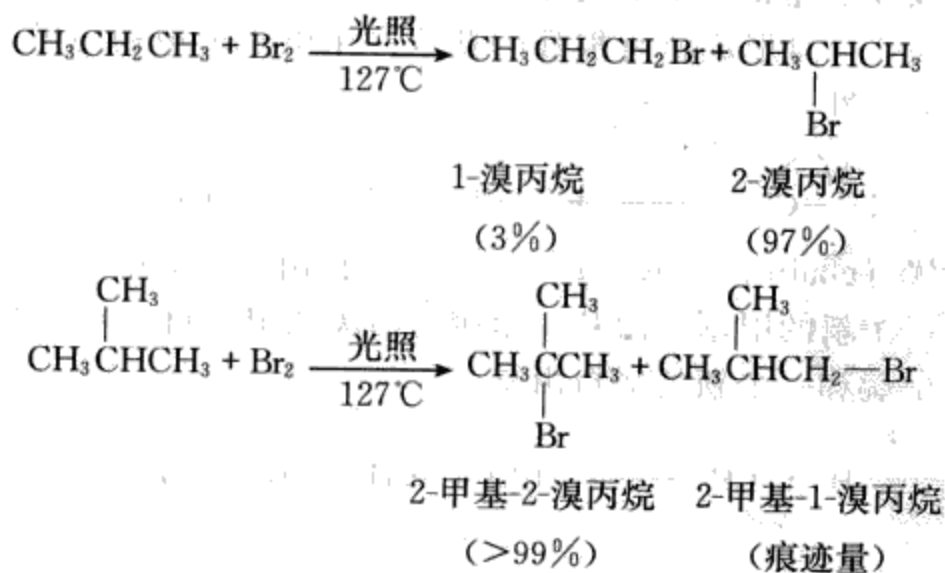
在自由基的链反应中, 加入少量能抑制自由基生成或降低自由基活性的抑制剂, 可使反应速率减慢或终止反应, 这是一个自由基消除的过程。

甲烷的氯代反应是一种自由基反应, 其机制既适用于甲烷的溴代反应, 也适用于其他烷烃的卤代反应。卤素与烷烃的反应活性顺序为:  $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ 。甲烷的氟代反应十分剧烈, 难以控制, 强烈的放热反应所产生的热量可破坏大多数的化学键, 以致发生爆炸。碘最不活泼, 碘代反应难以进行。因此, 卤代反应一般是指氯代反应和溴代反应。

3. 烷烃卤代反应的取向 含有不同类型氢原子的烷烃, 发生自由基氯取代反应, 生成多种氯代烷异构体的混合物。例如:



由于氯的活泼性较大, 选择性较差, 在氯代反应中, 各种产物间的相对比例相差不大; 溴的活泼性较小, 选择性较强, 总是以一种产物占优势, 例如:



由上列两个实例可知: 烷烃与溴发生自由基取代反应, 其分子中不同类型氢的反应活性支配着溴取代的“主”、“次”产物。一般是叔氢最容易被取代, 其次是仲氢, 伯氢较难被取代。烷烃分子中不同类型的氢与溴发生自由基取代反应的活性次序是:

叔氢 > 仲氢 > 伯氢

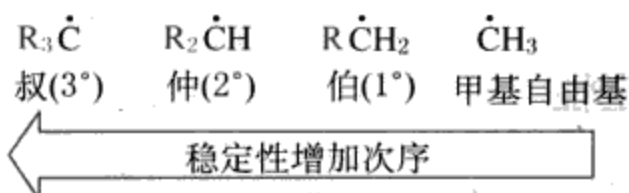
4. 烷基自由基稳定性与构型 共价键均裂成自由基所需的能量称为共价键的键离解



能 (bond dissociation energy)。共价键的离解能可衡量共价键的强度, 键越牢固不易断裂, 需要的离解能越大, 反之, 键越易断裂, 需要的离解能越小, 不同类型的碳氢键的键离解能是不同的。例如:

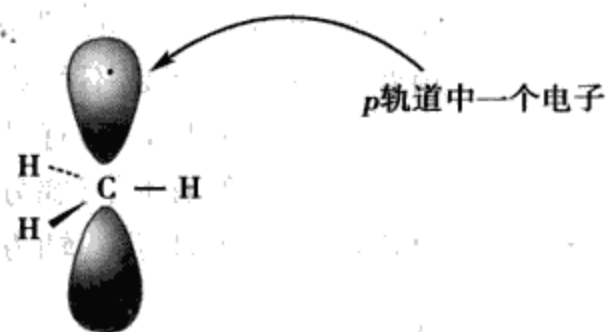
键离解能	$\text{CH}_3-\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{H}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{H}$
( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	435	410	397	385

C—H 键的离解能越小, 键发生均裂需要的能量越低, 自由基越容易形成, 也就相对越稳定, 有利于进一步形成卤代产物。根据不同 C—H 键的离解能的不同, 烷烃的自由基相对稳定性次序如下:



自由基的稳定性次序对反应的取向和反应的活性起着支配的作用, 尤其是碳链较长的烷烃与溴发生自由基取代反应更为明显。

甲基自由基是最简单的有机自由基, 光谱分析已证实其碳原子为  $sp^2$  杂化, 3 个  $sp^2$  杂化轨道与 3 个氢原子的  $1s$  轨道形成的 3 条 C—H  $\sigma$  键处于同一平面, 未成对的单电子处于未参与杂化的  $p$  轨道中, 且垂直于该平面 (图 2-9)。其他烷基自由基的结构与甲基自由基的结构类似。

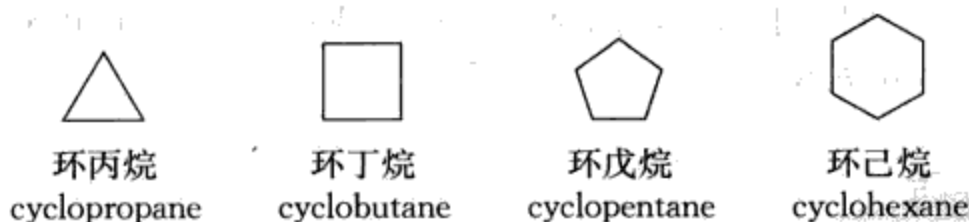


● 图 2-9 甲基自由基的结构

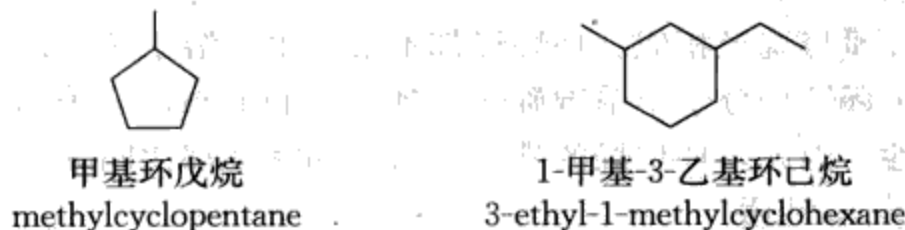
## 第二节 环 烷 烃

### 一、环烷烃的命名

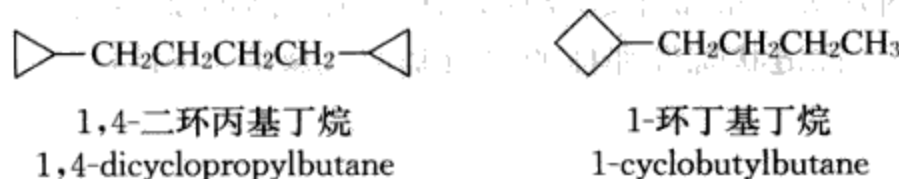
环烷烃的命名与烷烃相似, 只是在同数碳原子的链状烷烃的名称前加“环”字。英文命名则加词头 *cyclo-*。



成环碳原子的编号, 应使环上取代基的位次最小。例如:

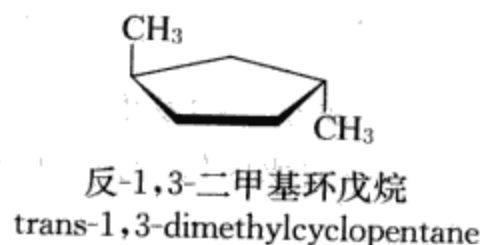
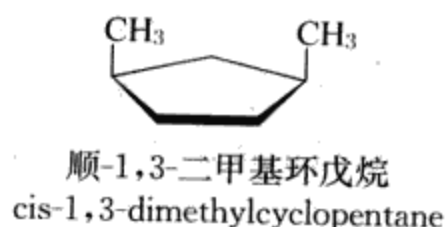


当环上有复杂取代基时, 可将环作为取代基命名。例如:





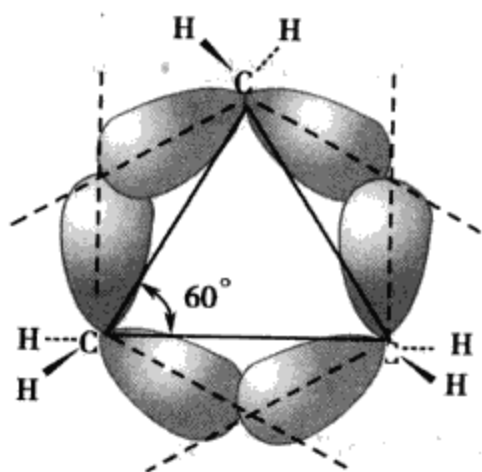
环烷烃碳环的 C—C 单键，因受环的限制而不能自由旋转，所以当成环的两个碳原子各连有一个取代基时，可产生顺、反两种异构体，两个取代基位于环平面同侧的，称为顺式异构体 (cis-isomer)；位于环平面异侧的，则称为反式异构体 (trans-isomer)。顺反异构是立体异构中的一种，例如 1,2-二甲基环戊烷，具有顺式和反式两种异构体。



## 二、环烷烃的结构与稳定性

环烷烃的稳定性与其环的几何形状和角张力有关。饱和碳原子之间成键都是以  $sp^3$  杂化轨道成键，分子的键角越接近正四面体角 ( $109^\circ 28'$ )，分子越稳定，反之，偏差越大，角张力越大，环越不稳定。

对于环烷烃，只有其分子键角接近  $109^\circ 28'$ ，两个成键原子的杂化轨道才能达到最大程度重叠。但在环丙烷分子中环内键角均为  $60^\circ$ ，与正四面体角偏差  $49^\circ 28'$ ，导致  $sp^3$  杂化轨道间彼此不能沿键轴方向达到最大程度重叠，只能部分重叠，形成弯曲的碳碳单键 (图 2-10)。这种弯曲的碳碳单键比一般的碳碳单键弱，存在着很大的角张力，导致分子不稳定，易发生开环反应。



●图 2-10 环丙烷分子中的“弯曲键”

$109^\circ 28'$  (详见环己烷的构象)。

环丁烷的情况与环丙烷类似，只是环内键角比环丙烷的略大一点，也容易发生开环反应。环内键角越小，成键电子云重叠程度就越小，角张力就越大。因此，三元环最容易发生开环反应，其次是四元环 (如环丁烷)。一般五元环和六元环环烷烃不发生开环反应。

为了减少角张力，构成脂环的碳原子并不固定在同一个平面，实际上除环丙烷中的 3 个碳原子共平面外，其他环烷烃构成环的碳原子都不在同一个平面内，这样可导致其自动改变环的几何形状，减少角张力，增大稳定性，例如，环己烷分子中六个碳原子并不在同一平面上，而是自动折曲成适应四面体角的形状，键角均接近

## 三、环烷烃的性质

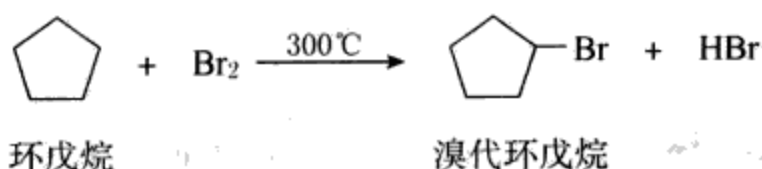
### (一) 环烷烃的物理性质

环烷烃的物理性质与烷烃相似。环烷烃都不溶于水，溶于苯、四氯化碳、氯仿等低极性的有机溶剂。由于环烷烃分子中单键旋转受到一定的限制，分子运动幅度较小，并具有一定的对称性和刚性。因此，环烷烃的沸点、熔点和密度都比同碳原子数的烷烃高。

### (二) 环烷烃的化学性质

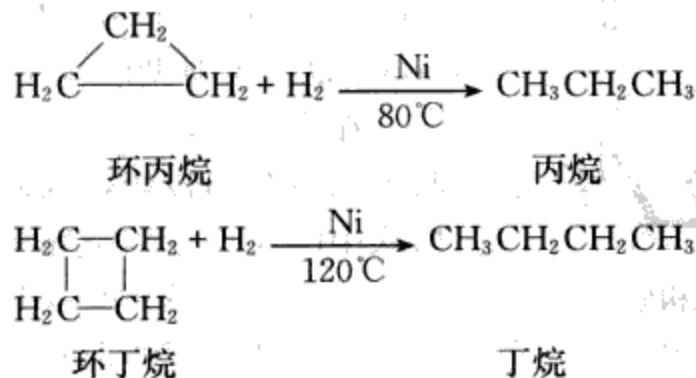
五元环和六元环等较大环的环烷烃与链状烷烃的化学性质很相似，与酸、碱、氧化剂和还原剂 (如金属钠) 等一般都不起反应；在光照、高温加热或者在过氧化物 ( $R-O-O-R$ ) 存在下，也能发生像链状烷烃那样的自由基取代反应。例如：



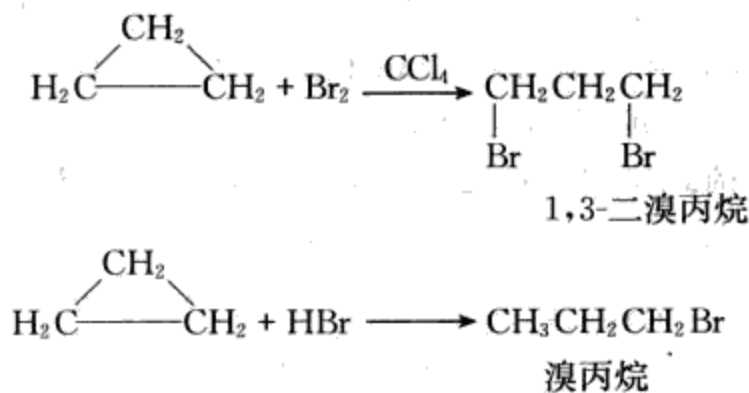


三元环、四元环环烷烃容易发生开环反应，生成开链化合物。

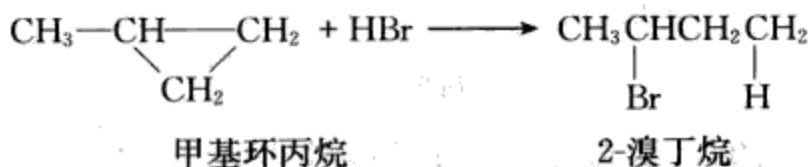
例如：环丙烷在  $80^{\circ}\text{C}$  时即可催化加氢生成丙烷。环丁烷在  $120^{\circ}\text{C}$  时加氢生成丁烷。



环丙烷在常温下即能与卤素或氢卤酸发生开环反应，生成链状化合物。例如：



当烷基取代的环丙烷与氢卤酸作用时,碳环开环发生在连氢原子最多和连氢原子最少的两个碳原子之间。氢卤酸中的氢原子加在连氢原子较多的碳原子上,卤原子加在连氢原子较少的碳原子上。例如:

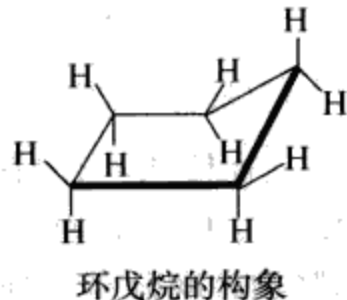


环丁烷的反应活性比环丙烷略低，常温下环丁烷与卤素或氢卤酸不发生开环反应，在加热条件下才能发生反应。

#### 四、环烷烃的构象

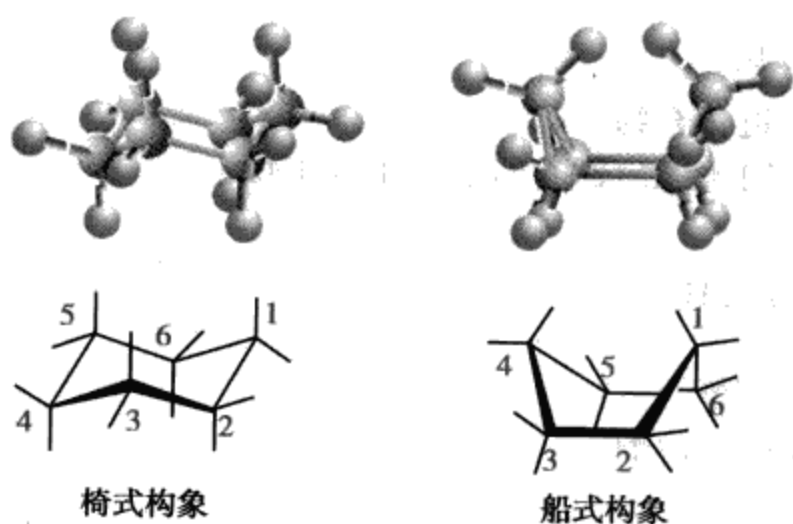
### (一) 环戊烷的构象

通常环戊烷的四个碳原子处在一个平面上，另一个碳原子离开平面，与平面的距离为50pm，时而在上，时而在下，呈动态平衡。环戊烷构象在动态转换时，环上每一个碳原子可依次轮流离开平面。环戊烷较稳定的优势构象是离开平面的碳原子上的氢原子与相邻碳上的氢原子呈交叉式。





## (二) 环己烷的构象



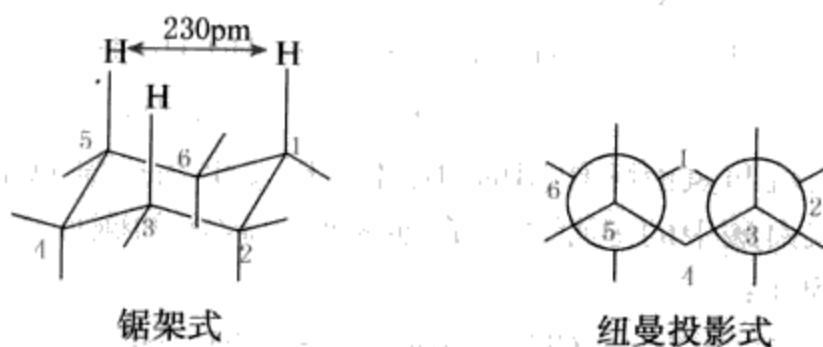
● 图 2-11 环己烷的两种典型构象

1. 椅式构象和船式构象 若环己烷分子中碳原子在同一平面上时, 其 C—C 键角为  $120^\circ$ , 存在较大的角张力。实际上分子自动折曲而形成非平面的构象, 在一系列构象的动态平衡中, 椅式构象 (chair conformation) 和船式构象 (boat conformation) 是两种典型的构象 (图 2-11)。

在常温下, 由于分子的热运动可使船式和椅式两种构象互相转变, 因此不能拆分环己烷的船式或椅式中的某一种构象异构体。

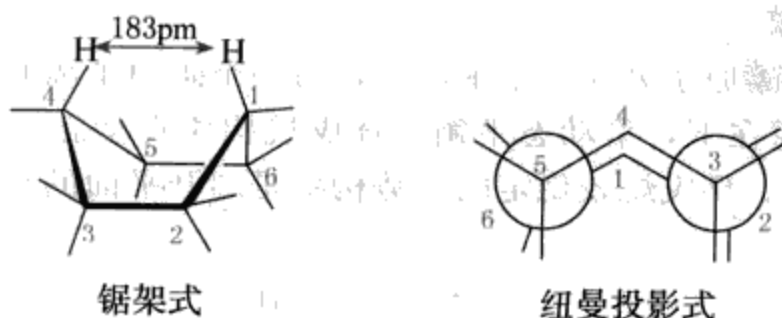
## 2. 环己烷构象稳定性的分析

(1) 环己烷的椅式构象: 椅式构象的环己烷分子中, 环内的 C—C—C 键角均接近  $109^\circ 28'$ , 基本消除了角张力的影响;  $C_1$ 、 $C_3$ 、 $C_5$  或  $C_2$ 、 $C_4$ 、 $C_6$  上的三个竖氢原子间的距离均为 230pm, 与氢原子的 van der Waals 半径之和 240pm 相近, 无 van der Waals 斥力, 即没有空间张力; 环上相邻碳上所有的氢原子间均为交叉式, 碳原子上的氢原子相距较远, 不产生斥力, 扭转张力很低。因椅式构象的环己烷既无角张力, 又几乎无扭转张力和空间张力, 所以是一种广泛存在于自然界的稳定性极高的优势构象。



环己烷的椅式构象

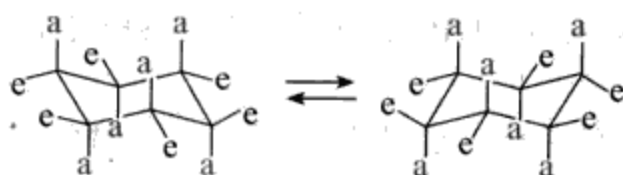
(2) 环己烷的船式构象: 船式构象的环己烷虽然也无角张力, 但  $C_1$  与  $C_4$  两个船头碳上的氢原子伸向环内侧, 彼此间相距很近, 只有 183pm, 远小于两个氢原子的 van der Waals 半径之和, 相互间斥力较大, 存在因空间拥挤而产生的空间张力; 此外, 同处“船底”的  $C_2$  与  $C_3$ 、 $C_5$  与  $C_6$  两对碳上的氢原子间均为重叠式, 内能较高, 具有较大的扭转张力。由于这两种张力的存在, 船式构象的能量比椅式构象高  $29.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 所以是不稳定的构象。在室温下, 99.9% 的环己烷分子是以椅式构象存在。



环己烷的船式构象

3. 环己烷构象式中的竖键和横键 在椅式环己烷分子中有 12 条 C—H 键, 它们可分为两组: 垂直于  $C_1$ 、 $C_3$ 、 $C_5$  (或  $C_2$ 、 $C_4$ 、 $C_6$ ) 碳原子所组成平面的 6 条 C—H 键, 称为竖键 (axial bond), 用 a 键表示。3 条竖键相间分布于环平面之上; 另外 3 条竖键则相间分

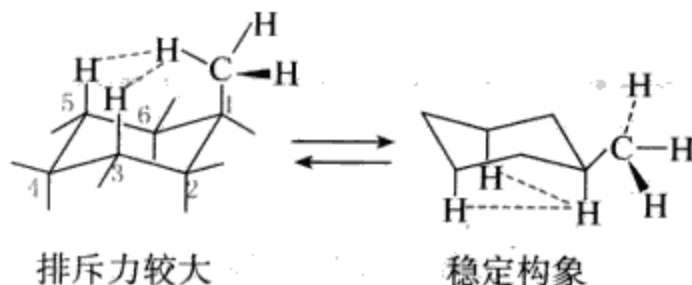
布于环平面之下。其余 6 条 C—H 键与垂直于环平面的对称轴成  $109^{\circ}28'$  的夹角，大致与环平面平行，称为横键 (equatorial bond)，用 e 键表示。环上的每个碳原子都有 1 条 a 键和 1 条 e 键，通过环内 C—C 键的转动，可使原来环上的 a 键全部变为 e 键，而原来的 e 键则全部变为 a 键，但键在环上方或环下方的空间取向不变。



这种从一种椅式构象转变为另一种椅式构象的过程称为翻环作用。翻环作用需要  $46\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  的能量，虽稍高于船式与椅式构象转换的能垒，但仍可在常温下迅速地进行，形成动态平衡体系。

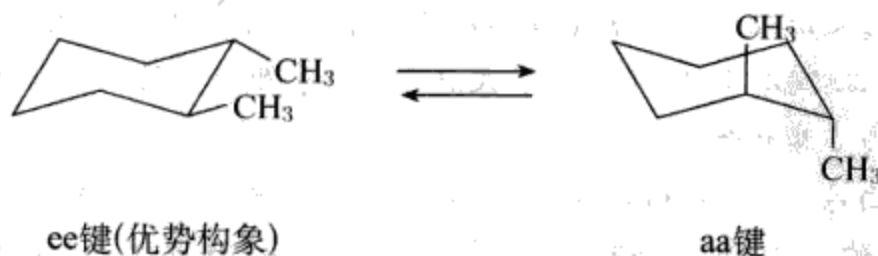
#### 4. 取代环己烷的构象分析

(1) 一取代环己烷的构象分析：环己烷分子中的一个氢原子被其他原子或基团取代时，取代基可处于横键或竖键，故取代环己烷可以两种不同的椅式构象存在，其中横键取代的构象能量较低，是较稳定的优势构象。在甲基环己烷分子中，横键上的甲基与环中的  $\text{C}_3$  和  $\text{C}_5$  两个碳上竖键的氢原子距离较远，相互间的斥力较小，该构象较稳定。而竖键上的甲基则与  $\text{C}_3$  和  $\text{C}_5$  位上的竖键氢原子距离较近，相互间斥力较大，该构象较不稳定。

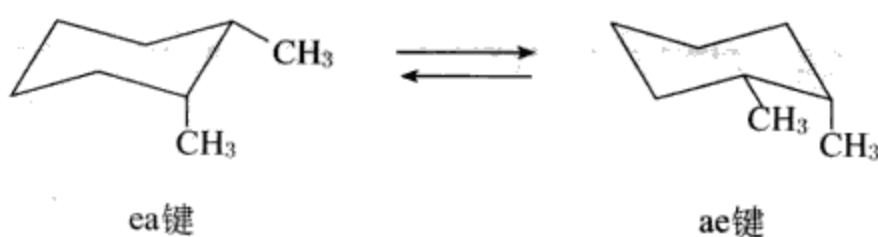


由于甲基在横键的构象比在竖键的构象能量低  $7.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，因此在室温下，横键取代的甲基环己烷在两种构象的平衡混合物中占 95%。取代基的体积越大，取代基在横键和在竖键的两种构象的能量差也越大，横键取代构象所占的比例就越高。例如，在室温下，叔丁基几乎 100% 处于横键。总之，一取代环己烷的最稳定的椅式构象是最大基团在横键的构象。

(2) 二取代环己烷的构象分析：当环己烷分子中两个碳原子上的氢原子被其他原子或基团取代时，则存在顺反异构体。例如：反-1,2-二甲基环己烷有两种椅式构象，一种是两个甲基都处于横键 (ee 键)，另一种则都处于竖键 (aa 键)。显然 ee 键构象是比 aa 键构象稳定的优势构象。



顺-1,2-二甲基环己烷的两种椅式构象中，均有一个甲基在 a 键，另一个甲基在 e 键 (ea 键或 ae 键)。两种构象的能量相等，稳定性相同。

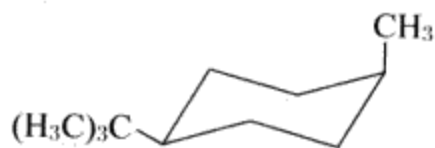




在反-1,2-二甲基环己烷的优势构象中,两个甲基都处于 e 键,而在顺-1,2-二甲基环己烷的任一构象中,只有一个甲基处于 e 键,所以反-1,2-二甲基环己烷比顺-1,2-二甲基环己烷稳定。实验测定,反式异构体比顺式异构体稳定  $7.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

问题 2-3 分析 1,3-二甲基环己烷构象,并比较各构象异构体的稳定性。

当环己烷环上的取代基不同时,总是大基团位于 e 键的构象为优势构象,如:在 1-甲基-4-叔丁基环己烷中,由于庞大的叔丁基倾向于占据 e 键的位置,叔丁基位于 e 键的构象为优势构象。因此 1-甲基-4-叔丁基环己烷顺式和反式异构体的优势构象分别为:



顺-1-甲基-4-叔丁基环己烷



反-1-甲基-4-叔丁基环己烷

判断取代环己烷的优势构象,一般可以下列几方面的内容作为分析的依据:椅式构象是最稳定的构象;多个取代基时,e 键取代基最多的构象是稳定构象;有不同取代基时,较大取代基处于 e 键的构象是稳定构象。

## 自读材料

### 自由基与人类健康

自由基参与生命活动过程,在正常生理状况下,体内的酶促反应和非酶促反应始终不断产生自由基,又不断清除自由基,机体处于产生与清除自由基的平衡状态。一旦自由基的产生和清除失去平衡,各种疾病可能就会随之而来。了解自由基对人体的作用,对维护健康十分必要。

自由基除参与机体的正常生理代谢和多种生物活性物质的合成外,还参与诱导细胞增殖、分化和凋亡的信息传导。当吞噬细胞在对外源性病原微生物进行吞噬时,自由基能与氧结合形成大量活性氧自由基,对之进行杀灭,保护生命的健康与安全。

生物体内过量的自由基可使蛋白质变性、酶失活、细胞及组织损伤,从而引起多种疾病。细胞膜极富弹性和柔韧性,极易遭受自由基的攻击,一旦被自由基夺走电子,细胞膜就会失去弹性甚至丧失功能。过量的高活性的自由基能破坏基因的分子结构,导致基因突变。大量资料证实,炎症、肿瘤、衰老、血液病以及心、肝、肺、皮肤等各种疑难疾病的发病机理与体内自由基产生过多或清除自由基能力下降有着密切的关系。

清除体内多余自由基,使机体内的自由基保持平衡,在医疗和保健中起着重要的作用。超氧化物歧化酶(SOD)、过氧化氢酶、谷胱甘肽过氧化物酶等酶类是内源性自由基清除系统,能使体内的高活性氧自由基变为活性较低的物质,从而削弱它们对机体的攻击力。外源性自由基清除剂,通常使用一些对细胞膜起保护作用的抗氧化剂,如还原性谷胱甘肽、维生素 C、维生素 E、胡萝卜素和硒等。





## 习 题

2-4 命名下列化合物:

- (1)  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{C}$
- (2)
- (3)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\underset{\text{H}_3\text{C}-\text{CH}}{\underset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\text{CH}}}\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_3$
- (4)  $\text{CH}_3\underset{\text{Cyclopropyl}}{\text{CH}}\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_3$
- (5)
- (6)

2-5 写出下列化合物的结构:

- (1) 2,2-甲基-4-乙基庚烷 (2) 5-甲基-3,3-二乙基-6-异丙基壬烷
- (3) 2-环丙基-4-叔丁基辛烷 (4) 反-1-甲基-4-异丙基环己烷

2-6 化合物 2,2,4-三甲基己烷分子中的碳原子,各属于哪一类型(伯、仲、叔、季)碳原子?

2-7 写出下列烷烃或环烷烃的结构式:

- (1) 不含有仲碳原子的 4 碳烷烃。
- (2) 具有 12 个等性氢原子、分子式为  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  的烷烃。
- (3) 分子中各类氢原子数之比为:  $1^\circ\text{H} : 2^\circ\text{H} : 3^\circ\text{H} = 6 : 1 : 1$ , 分子式为  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  的烷烃。
- (4) 只有 1 个伯碳原子、分子式为  $\text{C}_7\text{H}_{14}$  的环烷烃。

2-8 将下列化合物按沸点降低的顺序排列:

- (1) 丁烷 (2) 己烷 (3) 3-甲基戊烷
- (4) 2-甲基丁烷 (5) 2,3-二甲基丁烷 (6) 环己烷

2-9 按稳定性从大到小的次序,用 Newman 投影式表示 2,3-二甲基丁烷以  $\text{C}_2-\text{C}_3$  键为轴旋转的 4 种典型构象式,并指出最优构象。

2-10 用 Newman 投影式表示己烷围绕  $\text{C}_3-\text{C}_4$  化学键旋转时的最稳定构象和最不稳定的构象。

2-11 写出下列化合物的优势构象:

- (1) 叔丁基环己烷 (2) 1-甲基-3-氯环己烷
- (3) 顺-1-甲基-2-乙基环己烷

2-12 将下列自由基按稳定性从大到小的次序排列:

- (1)  $\text{CH}_3\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$  (2)  $\text{CH}_3\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}\text{CHCH}_3\cdot$  (3)  $\text{CH}_3\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}\text{CH}_2\text{CH}_3\cdot$  (4)  $\cdot\text{CH}_3$

2-13 完成下列反应式:

- (1)  $(\text{CH}_3)_3\text{CH} \xrightarrow{\text{Br}_2, h\nu}$
- (2)  $\xrightarrow[80^\circ\text{C}]{\text{H}_2, \text{Ni}}$
- (3)  $\xrightarrow{\text{Br}_2, h\nu}$
- (4)  $\xrightarrow{\text{HBr}}$

(张静夏)

## 第三章 烯烃和炔烃

烯烃(alkene)和炔烃(alkyne)均属于不饱和烃(unsaturated hydrocarbon),其分子中分别含有碳碳双键( $C=C$ )和碳碳三键( $C\equiv C$ )不饱和键。烯烃和炔烃的化学性质比烷烃活泼得多,而且这两类化合物的性质都很相似,主要的化学反应都发生在不饱和键上,因此,碳碳双键和碳碳三键分别为这两类化合物的官能团。这两类不饱和化合物在化学工业和生命科学中都有十分重要的地位。

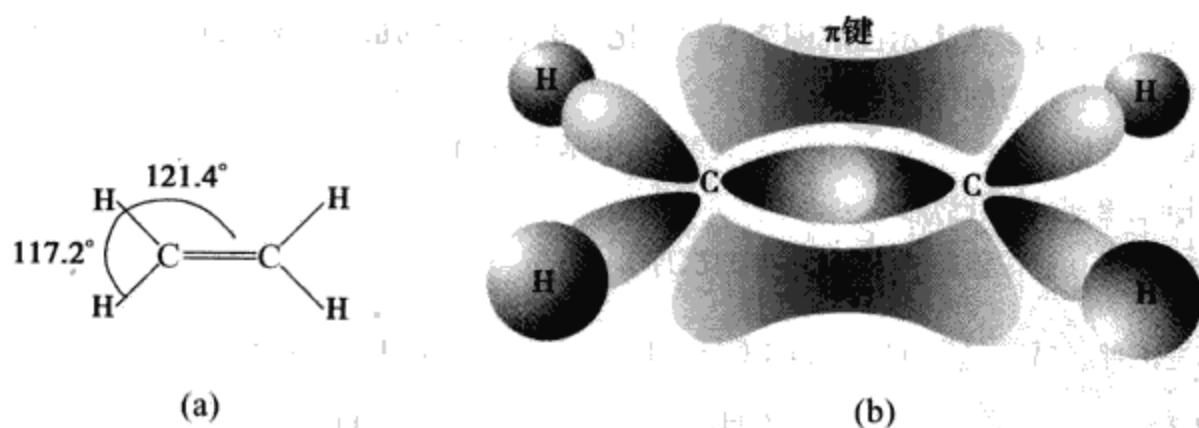
本章将讨论烯烃和炔烃中 $\pi$ 键的形成及其特点;烯烃和炔烃的主要化学性质—亲电加成反应及其反应机制;电子效应对亲电加成反应的影响等。

### 第一节 烯 烃

#### 一、烯烃的结构

烯烃是分子中含有碳碳双键( $>C=C<$ )的碳氢化合物。含有一个 $C=C$ 开链烃的通式为 $C_nH_{2n}$ ,比相应的烷烃少两个氢原子。

烯烃中的碳碳双键是烯烃的官能团。最简单的烯烃是乙烯( $H_2C=CH_2$ )。乙烯分子中键角均接近 $120^\circ$  [图 3-1 (a)]。由此可见,乙烯中碳原子均属于 $sp^2$ 杂化,两个碳原子各用一个 $sp^2$ 杂化轨道互相重叠,形成碳碳 $\sigma$ 键,再各用两个 $sp^2$ 杂化轨道与氢原子的 $1s$ 轨道形成两个碳氢 $\sigma$ 键,碳碳 $\sigma$ 键和碳氢 $\sigma$ 键均处于同一个平面;每个 $sp^2$ 杂化的碳原子上还各有一个未参与杂化的 $p$ 轨道,这两个 $p$ 轨道的对称轴都垂直于 $sp^2$ 杂化轨道所在的平面,它们的对称轴彼此互相平行,侧面互相重叠形成 $\pi$ 键, $\pi$ 键电子云对称分布于 $\sigma$ 键所在平面的上下 [图 3-1 (b) 蓝色区域]。因此,烯烃中碳碳双键是由一个 $\sigma$ 键和一个 $\pi$ 键构成的。乙烯分子的结构如图 3-1 所示:



●图 3-1 乙烯分子的结构示意图  
(a) 结构式; (b) 电子云图

碳碳双键的平均键能是 $610.28\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,是单键键能( $346.94\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )的1.76倍左右;碳碳双键的平均键长( $134\text{pm}$ )比碳碳单键的键长( $154\text{pm}$ )短。碳碳双键不能自由旋转,否则 $\pi$ 键很容易破裂。

问题 3-1 试比较 $\sigma$ 键和 $\pi$ 键的主要特征。

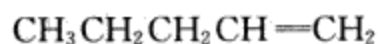


## 二、烯烃的异构现象和命名

### (一) 烯烃的异构现象

烯烃主要有构造异构和顺反异构。

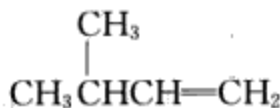
1. 构造异构 烯烃与同碳原子数的烷烃相比，其构造异构体的数目更多。以戊烯为例，它有五个构造异构体：



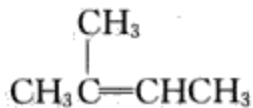
(1)



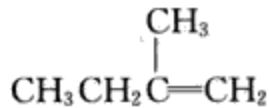
(2)



(3)



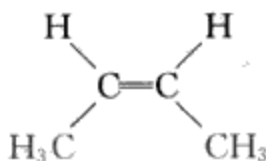
(4)



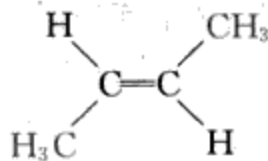
(5)

(1)、(2) 与 (3)、(4)、(5) 之间的碳链骨架不同，属于碳链异构。而 (1) 与 (2) 之间或 (3)、(4)、(5) 之间的碳骨架相同，只是双键的位置不同，这种异构现象称为位置异构。

2. 顺反异构 顺反异构属于立体异构。产生顺反异构的原因是烯烃分子中存在着限制碳原子自由旋转的双键，当双键碳原子上分别连接不同的原子或基团时，这些原子或基团在双键碳原子上就有不同的空间排列方式，即存在着与环烷烃一样的顺反异构现象。以 2-丁烯为例，其双键碳原子上的氢原子和甲基在空间上有如下两种排列方式：

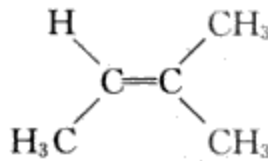
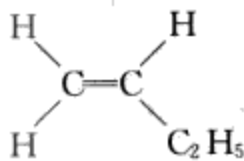


顺式 (cis)



反式 (trans)

烯烃产生顺反异构体的条件为：两个双键碳原子上必须都连接不同的原子或基团。如果其中一个双键碳原子上连接了相同的原子或基团，则无顺反异构现象。例如，下列两个烯烃均无顺反异构体：



综合环烷烃和烯烃的顺反异构现象，可以总结出顺反异构的形成条件：(1) 分子中存在着限制原子自由旋转的因素，如双键或环（脂环）结构；(2) 双键的每个碳上均连有不同的原子或基团。

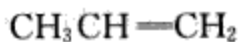
### (二) 烯烃的命名

简单的烯烃常用普通命名法命名，例如：



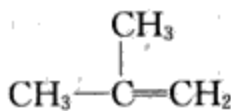
乙烯

ethylene



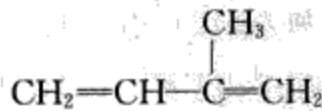
丙烯

propylene



异丁烯

isobutylene



异戊二烯

isoprene

烯烃的系统命名与烷烃相似，其命名原则为：

(1) 选择含有双键在内的最长碳链为主链，按主链碳原子的数目命名为某烯，多于 10

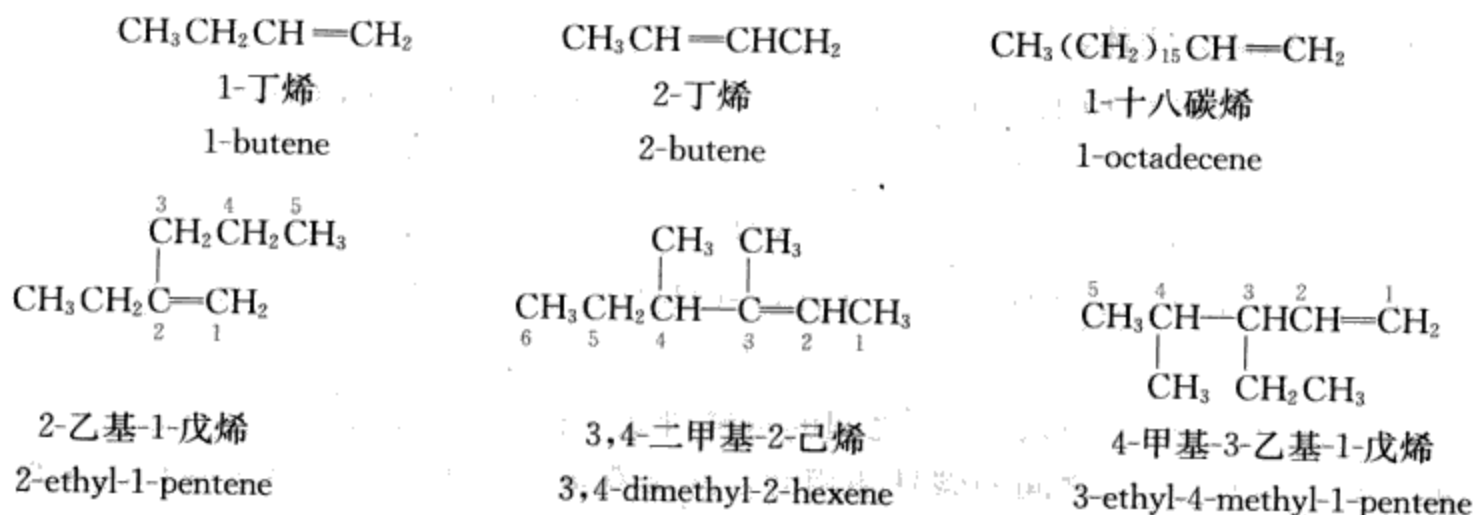


个碳的烯烃在中文数字后加“碳烯”。

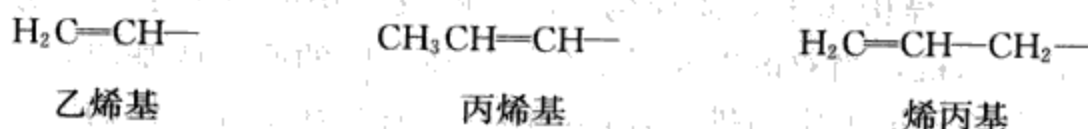
(2) 编号时首先考虑碳碳双键具有最低位次，其次兼顾取代基具有较低位次。双键的位次以两个双键碳原子中编号较小的一个表示。

(3) 在烯烃母体名称之前标明双键的位次并用半字线隔开。取代基的位次和名称写在双键位次之前用半字线隔开。烯烃英文名称的词尾为“-ene”。

例如：



烯烃去掉一个氢原子称为烯基，下面是几个常见的烯基：



问题 3-2 请指出下列哪些名称不符合系统命名法，并加以改正。

- |                    |                  |
|--------------------|------------------|
| (1) 4,4-二甲基-2-戊烯   | (2) 1,1-二甲基-2-丙烯 |
| (3) 3-乙基-4-甲基-2-庚烯 | (4) 2-甲基环己烯      |

(4) 顺反异构体的命名需在烯烃名称前加上表示构型的“顺”(cis)和“反”(trans)加以区别。其中，两个相同的原子或基团分布在双键键轴同侧的称顺式，分布在双键键轴异侧的称反式。例如：



当双键碳上连有四个不相同的原子或基团，就不能用顺/反命名法命名，需要用另外一种构型命名法——Z/E命名法。

在讲述 Z/E 命名法实例之前，先要介绍次序规则 (sequence rules)：将有机化合物中常见原子和取代基按优先次序进行排列的规则称为“次序规则”，其主要排列原则如下：

**次序规则 I 要点：**原子或取代基的优先次序大小取决于所连接原子的原子序数大小，原子序数较大的次序优先（又称为较大基团）。原子序数相同的同位素，相对原子质量较大的次序优先。常见的与双键碳直接相连的几个原子的优先次序如下：

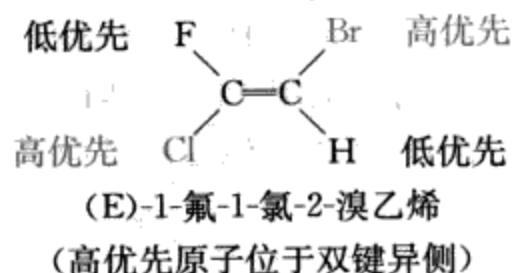
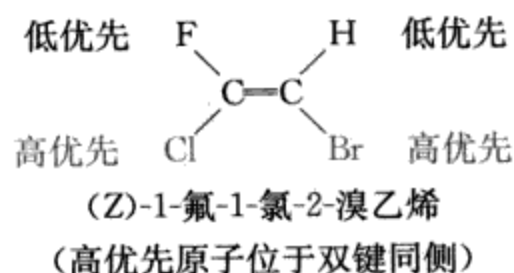


**Z-E 命名法**是先按“次序规则”排列每个双键碳原子上所连原子或基团的优先次序，双键的两碳原子上次序较优的原子或基团位于双键同侧的异构体用 Z-（德文 Zusammen 的





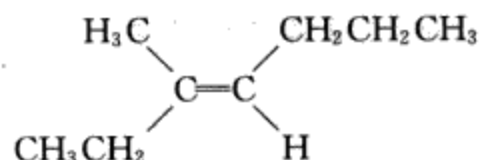
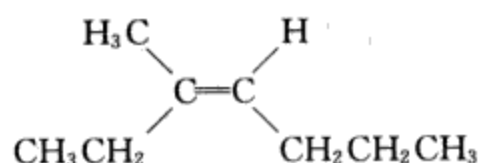
缩写, 意思为“一起”) 表示其构型; 次序较优的原子或基团位于双键异侧的异构体用 E- (德文 Entgegen 的缩写, 意思为“相对”) 表示其构型。例如 1-氟-1-氯-2-溴乙烯就有 Z、E 两种构型的异构体:



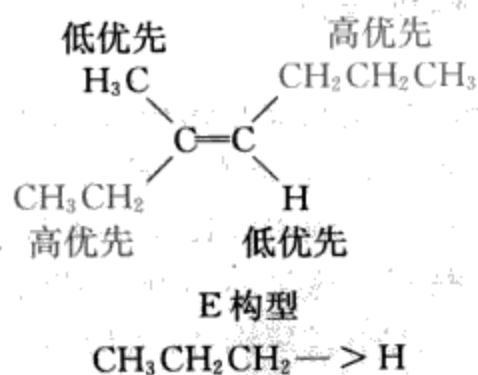
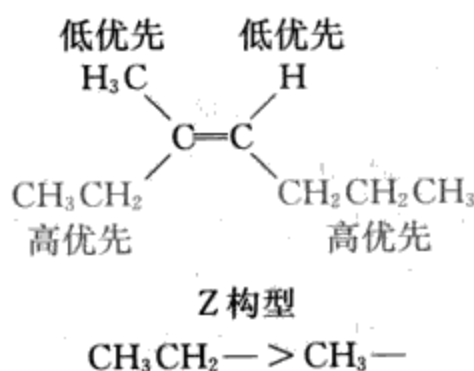
因为“Cl”的原子序数比“F”的大; “Br”的原子序数比“H”的大。因此上述实例中“Cl”和“Br”为高优先次序, “F”和“H”为低优先次序。

若双键碳上连有较复杂基团, 不能直接确定四个基团的优先次序, 可按照次序规则 II 排列基团的优先次序。

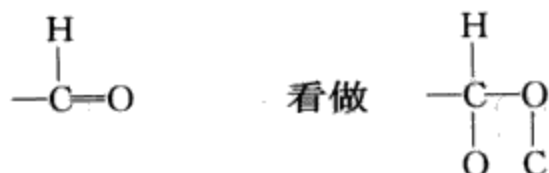
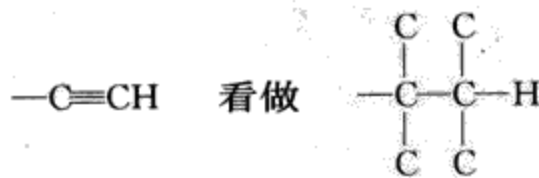
**次序规则 II 要点:** 若双键碳上连的四个基团中, 有些基团的第一个原子 (即与双键碳直接相连的一个原子) 相同时, 则要顺序看第二个甚至第三个原子, 直到有差别为止, 其中原子序数大的为优先基团。例如 3-甲基-3-庚烯的两个异构体:



上述烯烃的两个异构体中, 各自右端双键“C”连有“H”和“ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ”, 根据次序规则 I 两者的优先次序是“ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ”较“H”优先; 左端双键“C”连有“ $-\text{CH}_3$ ”和“ $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ”, 两者与双键“C”直接相连的原子都是碳, 按照次序规则 II, 再比较两者的第一个碳原子直接相连的原子的原子序数大小, 两者中只要有一个原子的原子序数最大就列为优先基团。“ $-\text{CH}_3$ ”的碳连有三个“H”; “ $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ”的第一个碳原子直接相连两个“H”和一个“C”。因此, 乙基比甲基优先。3-甲基-3-庚烯的两个异构体的构型分别如下:

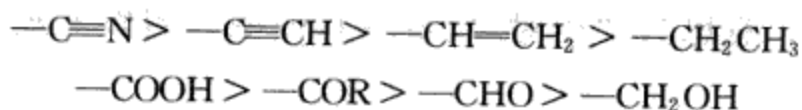


另外, 对于含有双键和三键的取代基, 可以将其看成以 2 个或 3 个单键与相同的原子相连接。例如:



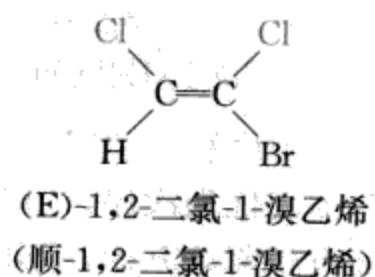
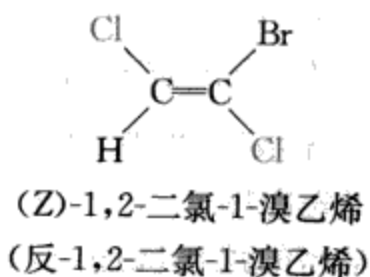


常见的不饱和基团的优先次序可排列如下：



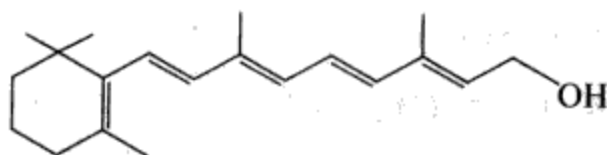
要注意： $-\text{CH}_2\text{Cl} > -\text{COOH}$ ； $-\text{CH}_2\text{OH} > -\text{C}\equiv\text{N}$ 。

Z-E 构型命名法适用于所有具有顺反异构体的烯烃的命名。目前 Z-E 构型命名法与顺反构型命名法同时并用，但这两种命名法之间没有必然的对应关系。例如：



问题 3-3 试写出分子式为  $\text{C}_4\text{H}_8$  的烯烃的所有构造异构体及顺反异构体并命名之。

顺反异构体是属于不同的化合物，不仅理化性质不同，往往还有不同的生理活性。而一些有生理活性的物质常常也存在一定的构型。例如，维生素 A 侧链的四个双键，全部为 E 构型。



维生素 A

不饱和高级脂肪酸中的亚油酸和花生四烯酸的双键全部为顺式构型。顺反异构体性质的差异主要由于双键碳原子上的原子或基团的空间距离不同，原子或基团之间的相互作用力大小也不同，在生物体中则造成药物与受体表面作用的强弱不同，其生理活性出现差别。

### 三、烯烃的物理性质

烯烃的物理性质与烷烃的相似，在室温下，2~4 个碳原子的烯烃为气体，5~18 个碳原子的烯烃为液体，19 个碳原子以上的烯烃为固体。烯烃的熔点和沸点都随碳原子数的增加而升高。通常直链烯烃比支链烯烃的沸点高；顺式比反式的沸点高。但顺式异构体的熔点则比反式的低。这是因为顺式异构体的偶极矩比反式的大，液态下，偶极矩大的分子之间引力较大，故顺式异构体的沸点比反式的高；而反式异构体比顺式异构体在晶格中排列更紧密，因此，反式异构体的熔点较高。部分烯烃的物理常数见表 3-1。

表 3-1 部分烯烃的物理常数

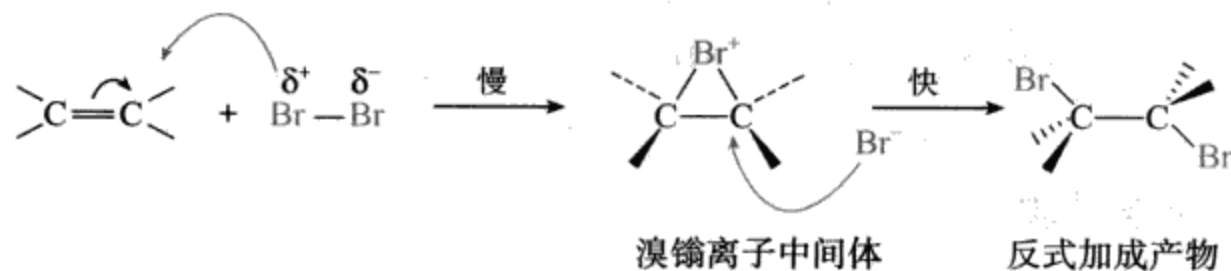
中文名	英文名	结构式	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	沸点/ $^{\circ}\text{C}$	液态密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
乙烯	ethene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-169.1	-103.7	0.610
丙烯	propene	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	-185.2	-47.4	0.610
1-丁烯	1-butene	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	-185.3	-6.1	0.625
顺-2-丁烯	cis-2-butene		-139.0	3.7	0.621





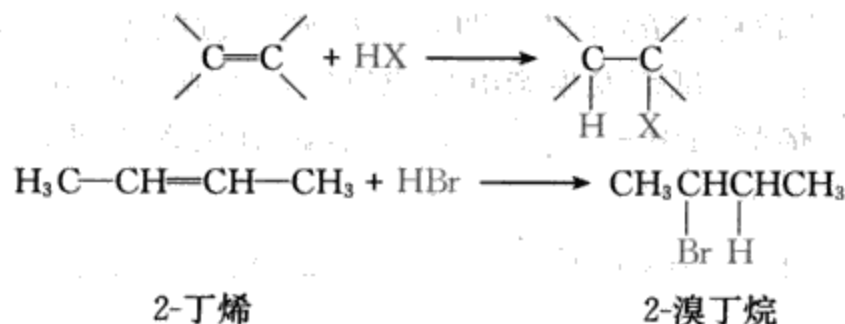
碳原子上的，而是分步加上去的。

溴与烯烃的加成分为两步：首先是烯烃与极化的溴分子 ( $\text{Br}^{\delta+}-\text{Br}^{\delta-}$ ) 中带部分正电荷的溴 ( $\text{Br}^{\delta+}$ ) 加成生成环状的溴鎓离子中间体，极化的溴分子另有一溴负离子 ( $\text{Br}^-$ ) 形成，紧接着  $\text{Br}^-$  从溴鎓离子环的相反方向进攻碳原子，生成反式加成产物。



由于决定加成反应的第一步是极化了的溴分子中带正电荷部分进攻  $\pi$  电子云，因此，称此加成反应为亲电加成反应 (electrophilic addition reaction)。烯烃与卤化氢、硫酸和水等也能发生亲电加成反应。

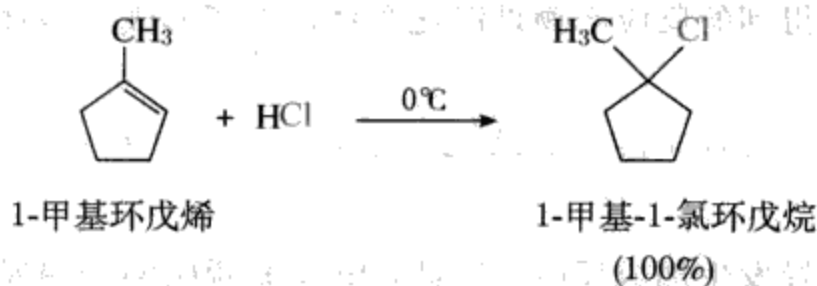
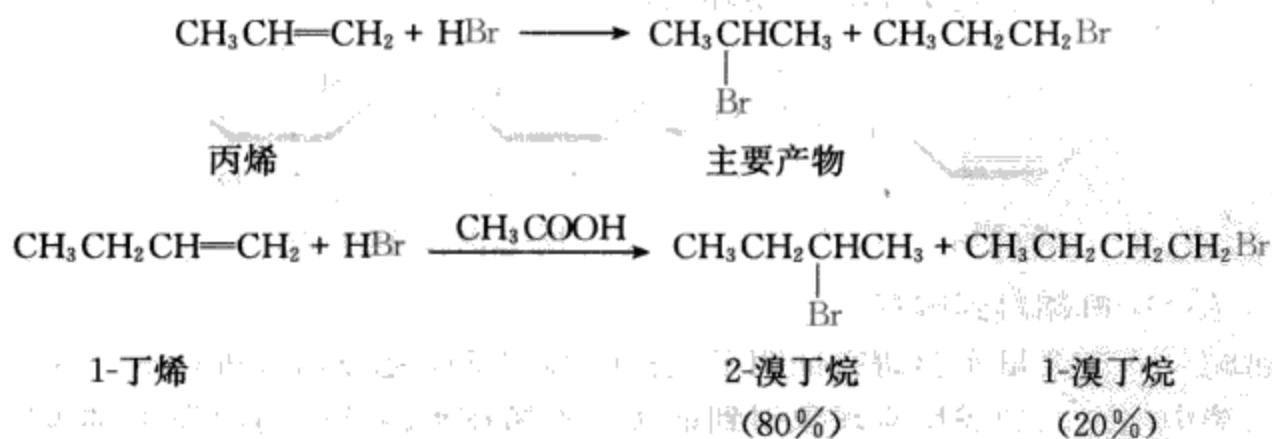
2. 与卤化氢的加成 烯烃与卤化氢发生亲电加成反应，生成卤代烷。通常是将干燥的  $\text{HX}$  气体通入烯烃中反应 (避免水与烯烃双键的加成)。有时也使用中等极性的无水溶剂。



烯烃与卤化氢加成的活性顺序为  $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$ ， $\text{HI}$  和  $\text{HBr}$  很容易与烯烃加成， $\text{HCl}$  与烯烃反应的速率较慢， $\text{HF}$  一般不能直接与烯烃加成。

马尔可夫尼可夫规则 (Markovnikov's Rule)：

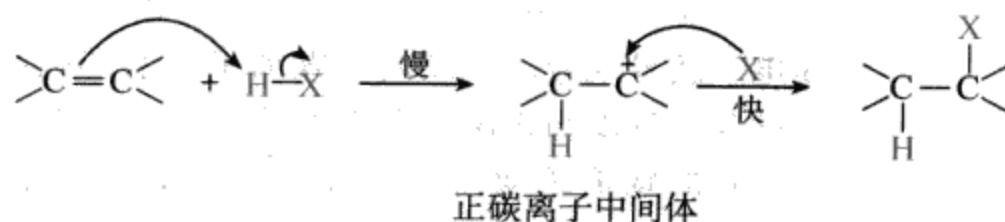
结构不对称的烯烃 (如丙烯) 与卤化氢发生加成反应，通常生成两种不同的加成产物，但实验证实一般是以一种产物为主。1870 年，俄国化学家 V. V. Markovnikov (马尔可夫尼可夫) 总结了不对称烯烃加卤化氢的规律： $\text{HX}$  与不对称烯烃加成， $\text{HX}$  中的  $\text{H}^+$  总是加到双键中含氢较多的碳原子上，带负电荷的  $\text{X}^-$  加到双键中含氢较少的碳原子上。称此规律为马尔可夫尼可夫规则。





问题 3-4 分子式为  $C_5H_{10}$  的某烯烃，与  $HBr$  加成生成 2-甲基-2-溴丁烷，请写此烯烃可能的结构式。

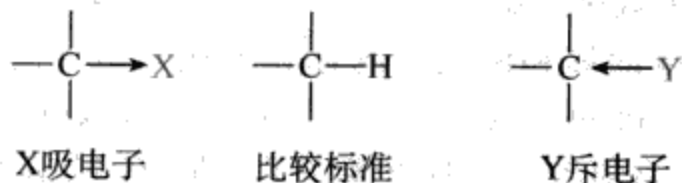
(1) 烯烃加卤化氢的反应机制：烯烃与卤化氢的加成反应也是分步进行的亲电加成反应。首先是卤化氢中带正电荷的质子作为亲电试剂进攻碳碳双键的  $\pi$  电子，使  $\pi$  键打开，形成正碳离子中间体，然后卤素负离子与正碳离子中间体很快结合生成加成产物。



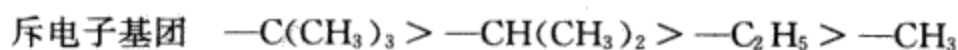
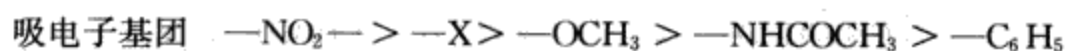
反应中涉及  $\pi$  键断裂的第一步是较慢的反应，是决定整个反应速率的关键步骤。

烯烃发生亲电性加成的中间体是环状的鎓离子还是链状的正碳离子，取决于这两种中间体的相对稳定性。由于质子的半径较小，不易形成稳定的环状鎓离子，因此，烯烃加卤化氢的中间体应是链状的正碳离子。

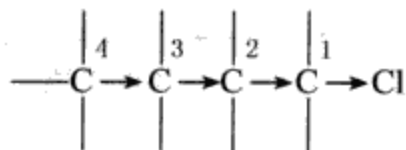
(2) 诱导效应 (inductive effect)：诱导效应是有机化学中电子效应的一种，用  $I$  表示。由于组成共价键的两个原子的电负性不同，形成共价键的一对电子总是偏向电负性较大的原子一边，使电负性较大的原子带部分负电荷，而电负性较小的原子带部分正电荷。为了比较不同原子和基团诱导效应的大小，通常以有机化合物中最多的碳氢键作为比较标准：



$X$  的电负性大于  $H$ ，取代  $H$  后使  $C-X$  键的电子云偏向  $X$ ，称  $X$  为吸电子基团，具有吸电子性；相反， $Y$  的电负性小于  $H$ ，取代  $H$  后使  $C-Y$  键的电子云偏向  $C$ ，称  $Y$  为斥电子基团，具有斥电子性。有机化合物中常见的一些吸电子基团和斥电子基团及其作用效应的相对大小次序如下：



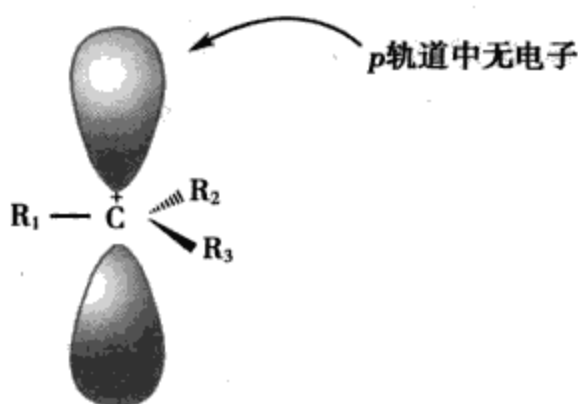
无论是吸电子基团还是斥电子基团，取代了  $C-H$  的  $H$  以后，都使共价键上的电子云密度分布发生变化。这种效应可以沿着  $\sigma$  键传递到相邻的碳原子上去，影响到碳链上其他共价键上的电子云密度分布。例如：



因为氯原子的电负性大于碳，使氯原子带有部分负电荷 ( $\delta^-$ )， $C_1$  上带有部分正电荷 ( $\delta^+$ )，从而使  $C_1-C_2$  共价键上的一对电子也偏向  $C_1$ ，使  $C_2$  也带有比  $C_1$  更少一些的正电荷，依次下去， $C_2$  又使  $C_3$  带有比  $C_2$  更少的正电荷。这种由氯原子的吸电子作用而影响到碳链其他碳原子上电子云密度分布是靠静电诱导作用产生的，称为诱导效应。吸电子基团引起的诱导效应称为吸电子诱导效应 ( $-I$  效应)；斥电子基团引起的诱导效应称为斥电子

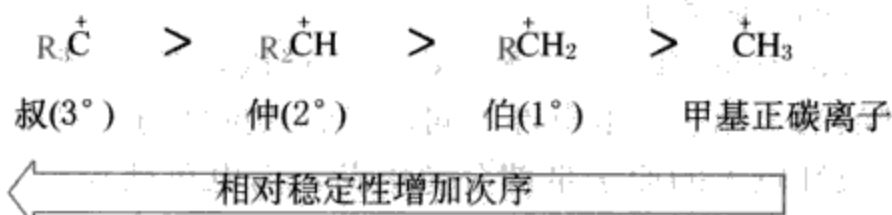
诱导效应 (+I 效应)。诱导效应是永久存在的电子效应, 这种效应沿着分子链由近及远传递下去并逐渐减弱, 一般经过 2 至 3 个碳原子后就可忽略不计。

(3) 正碳离子的稳定性: 正碳离子是某些化学反应过程中产生的活泼中间体, 它是携带正电荷碳的化学质点。烷基正碳离子为  $sp^2$  杂化, 其构型与烷基自由基的构型相似, 不同的是  $p$  轨道中没有电子, 见图 3-2。



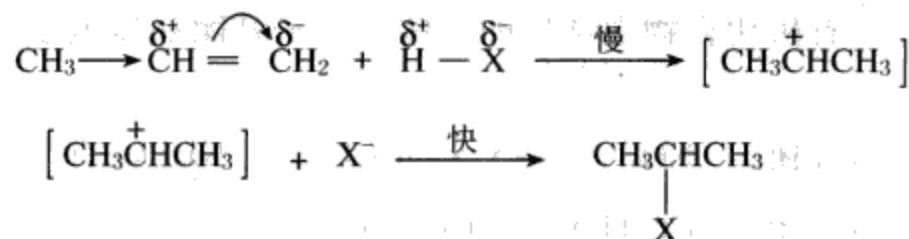
●图 3-2 正碳离子

按正碳离子所连的烃基数目的不同, 可分为伯 ( $1^\circ$ )、仲 ( $2^\circ$ )、叔 ( $3^\circ$ ) 和甲基正碳离子。与正碳离子相连的烃基具有斥电子诱导效应, 可以使正碳离子上的正电荷得到分散。正电荷的分散程度与正碳离子上所连接的烃基多少有关。在连接三个烃基的叔正碳离子中, 正电荷可以分散到三个烃基上去; 连接两个烃基的仲正碳离子中, 正电荷只能分散到两个烃基上去; 连接一个烃基的伯正碳离子中, 正电荷仅能分散到一个烃基上去; 甲基正碳离子上没有烃基, 正电荷不能得到分散。因此, 正碳离子的稳定性次序为:

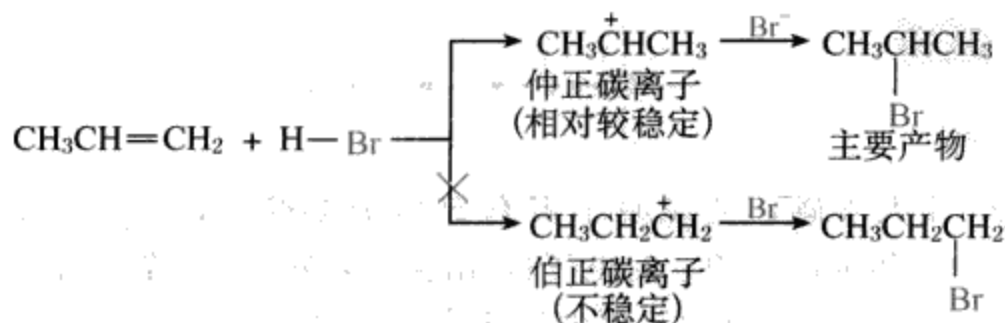


在产生正碳离子中间体的反应中, 正碳离子越稳定, 反应越容易进行。

(4) 对马尔可夫尼可夫规则的解释: 马尔可夫尼可夫规则可以从诱导效应和正碳离子稳定性两个方面来解释。以丙烯和卤化氢的加成为例: 由于丙烯中甲基是一个斥电子基团, 其斥电子作用使碳碳双键的  $\pi$  电子云发生偏移, 导致碳碳双键上含氢较多的碳原子上带有部分负电荷 ( $\delta^-$ ), 而含氢较少的双键碳原子上带有部分正电荷 ( $\delta^+$ )。当卤化氢与丙烯进行亲电加成时,  $HX$  中带正电荷的  $H^+$  首先加到带部分负电荷的双键碳原子上, 形成正碳离子中间体, 然后卤素负离子很快与带正电荷的碳原子结合。

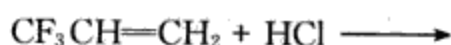


另外, 也可以从正碳离子中间体的稳定性解释: 烯烃与  $HX$  发生亲电加成反应, 决定反应速率的一步是形成正碳离子中间体, 正碳离子越稳定, 加成反应越容易, 因此, 正碳离子的稳定性决定了加成反应的主产物。

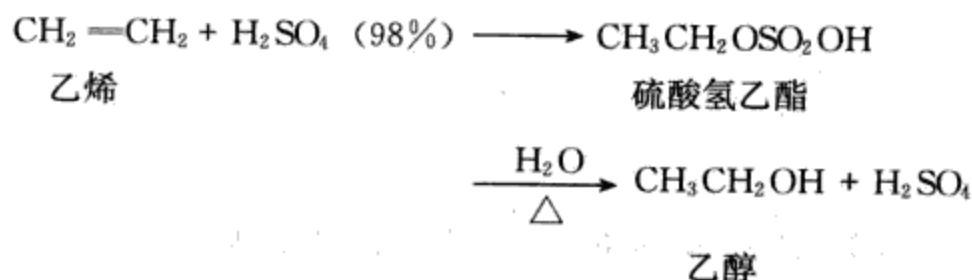


因为仲正碳离子比伯正碳离子稳定, 所以反应的主产物是氢加到含氢多的双键碳原子上, 卤素负离子加到含氢较少的双键碳原子上。

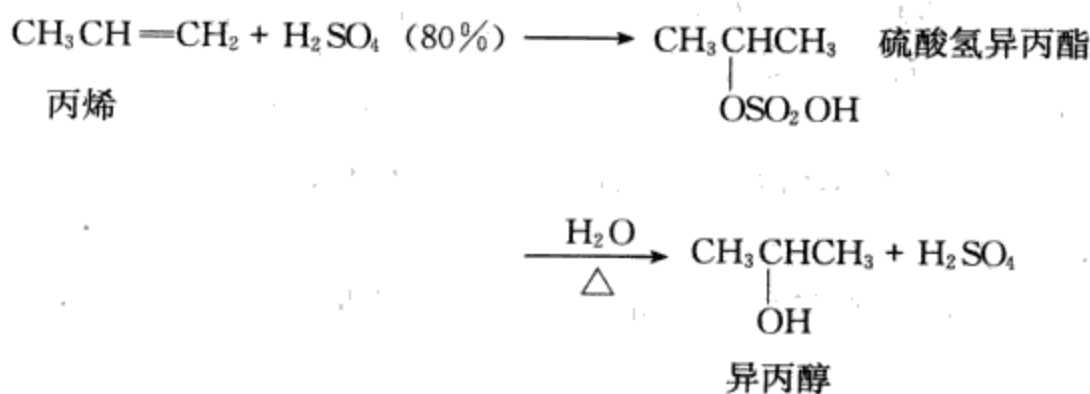
问题 3-5 写出下列反应的主产物，并简单解释之。



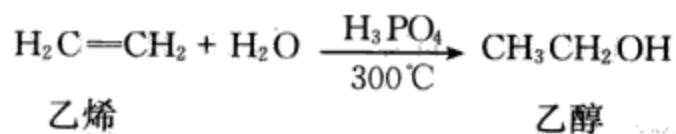
3. 与硫酸加成 将烯烃与硫酸在低温下 ( $0^\circ\text{C}$  左右) 混合, 即可生成加成产物烷基硫酸氢酯, 烷基硫酸氢酯在水的环境下加热可以水解生成醇。例如:



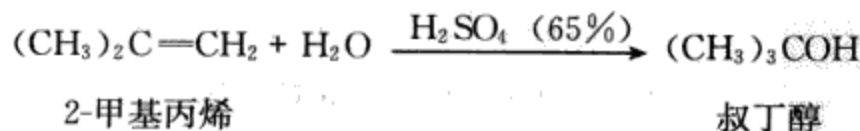
这是制备醇的方法之一, 称为间接水合法, 烷基硫酸氢酯水解是工业上制备醇的一个方法。由于生成的烷基硫酸氢酯溶于硫酸, 实验室中还可利用此法除去烷烃等化合物中少量烯烃杂质。烯烃的碳碳双键上连接烷基时, 由于烷基的斥电子作用使  $\pi$  键电子云密度增加, 与硫酸的加成反应变得更加容易, 在较稀的硫酸存在下即可进行反应, 烯烃双键上连接的烷基越多, 加成反应就越容易进行。不对称烯烃与硫酸的加成, 也按马尔可夫尼可夫规则进行。



4. 与水加成 在酸催化下 (如硫酸、磷酸等), 烯烃也可直接与水加成生成醇。工业上常用此方法制备低分子量的醇。例如:

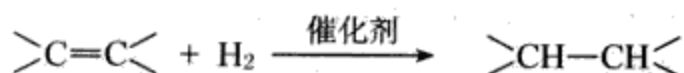


在酸催化下, 烯烃与水的加成反应也属于亲电加成。不对称烯烃与水加成同样遵循马尔可夫尼可夫规则。除乙烯外, 其他烯烃的水合产物均为仲醇和叔醇。



## (二) 催化加氢

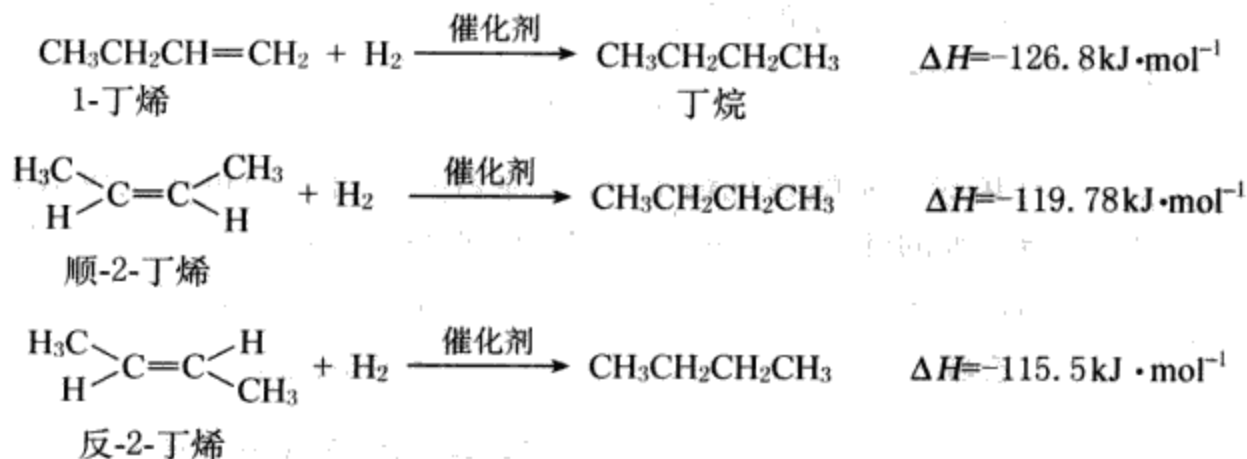
烯烃与氢在无催化剂的情况下通常不会发生反应, 加入催化剂可降低反应的活化能, 使反应容易进行。常用的催化剂有 Pt、Pd、Ni 等金属。烯烃在这些催化剂的作用下与氢加成, 每个双键碳原子上各加上一个氢原子, 生成相应的烷烃:



催化加氢反应是放热反应, 只有 1 个双键的单烯烃加氢大约放出  $125.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 加氢所放出的热量称为氢化热。不同的烯烃加氢放出的热量不同。通过不同烯烃加氢放出热量的

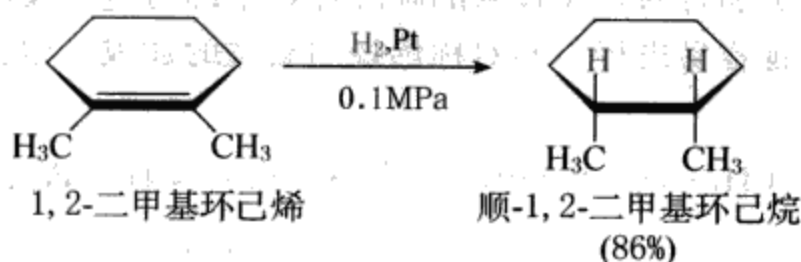


多少, 可以比较烯烃的稳定性大小, 一般氢化热值越小, 分子越稳定 (内能越低)。例如:



以上氢化热的数据表明: 碳碳双键上连接两个取代基的 2-丁烯的稳定性都大于双键上只连接一个取代基的 1-丁烯, 说明碳碳双键上连接的取代基越多越稳定; 而反-2-丁烯的稳定性又大于顺-2-丁烯。这是因为顺式结构中, 位于双键同侧的两个甲基比较拥挤, 其内能较高; 而反式结构中的两个甲基距离较远, 其内能较低。

烯烃催化加氢主要生成顺式加成产物, 例如:

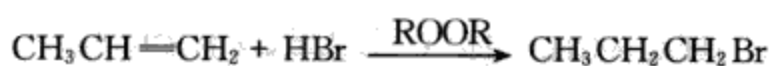


随着双键碳原子上取代基增多, 空间位阻加大, 催化加氢的速率降低。不同烯烃加氢的相对速率为:

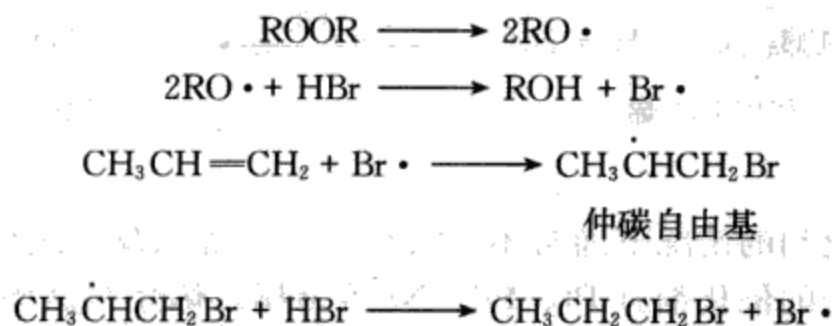
乙烯 > 一烷基取代烯烃 > 二烷基取代烯烃 > 三烷基取代烯烃 > 四烷基取代烯烃

### (三) 烯烃的自由基加成反应

1. 在过氧化物存在下加溴化氢 不对称烯烃与溴化氢加成, 如有过氧化物 (R—O—O—R) 存在, 主要生成“反”马尔可夫尼可夫规则的产物。例如:



这种现象称为过氧化物效应 (peroxide effect)。美国科学家 M. S. Kharasch 于 1933 年首先发现这一现象。研究表明: 有过氧化物存在时, 烯烃与溴化氢发生的反应不是离子型的亲电加成反应, 而是自由基加成反应。其反应机制为:



由于自由基的稳定性次序为:  $\text{R}_3\dot{\text{C}} > \text{R}_2\dot{\text{C}}\text{H} > \text{R}\dot{\text{C}}\text{H}_2 > \dot{\text{C}}\text{H}_3$ , 所以溴自由基与丙烯加成时主要加到含氢较多的双键碳原子上, 生成较稳定的仲碳自由基, 仲碳自由基与氢原子结合就生成了“反”马尔可夫尼可夫规则的产物。

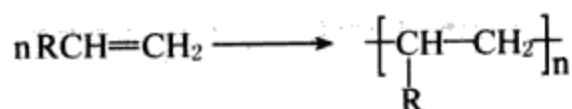
在卤化氢中, 只有 HBr 与烯烃的加成才观察到过氧化物效应。HF 和 HCl 的键较牢



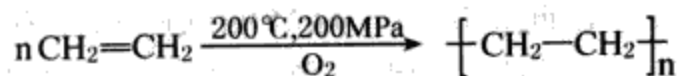


固，不能形成自由基；HI 虽可以形成碘自由基，但其活性较低，难以与碳碳双键发生自由基加成反应。

2. 烯烃的自由基聚合反应 在一定的条件下，烯烃分子中的  $\pi$  键可以打开，双键所在的碳原子彼此以  $\sigma$  键结合成长链的大分子：



这种反应称为聚合反应 (polymeric reaction)，形成的大分子称为高分子化合物或者聚合物 (polymer)，发生聚合反应的烯烃叫做单体 (monomer)。上式中的  $n$  称为高分子化合物的聚合度。聚合反应常常需要在高温高压下进行。例如：

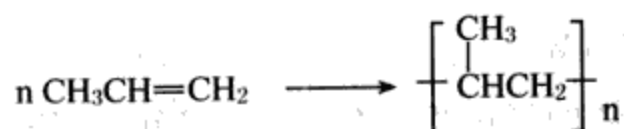


乙烯

聚乙烯

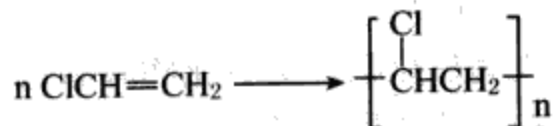
此反应也是一种自由基加成反应，自由基引发剂通常为过氧化物，反应也经过链引发、链增长和链终止的过程。

一些双键上有取代基的烯烃也可以在自由基引发剂的存在下聚合成各种有用的高分子化合物。例如：



丙烯

聚丙烯 (用于各种塑料制品)



氯乙烯

聚氯乙烯 (用于塑料制品及人工关节)

四氟乙烯通过自由基链反应可以聚合成一种性质非常优良的塑料——聚四氟乙烯：



四氟乙烯

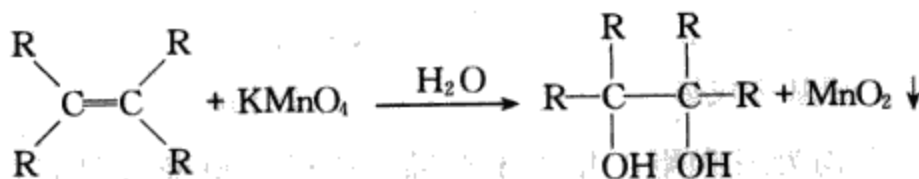
聚四氟乙烯 (可用于人工食管)

20 世纪 50 年代，德国化学家齐格勒 (K. Ziegler) 和意大利化学家纳塔 (G. Natta) 分别独立发现能在较低温度和压力下使烯烃聚合的催化剂——四氯化钛 ( $TiCl_4$ ) 和三乙基铝 ( $Et_3Al$ )，称为齐格勒-纳塔催化剂，两位化学家因此获得了 1963 年诺贝尔化学奖。在此催化剂催化下聚合成的低压聚乙烯的性能与高压聚乙烯不同，反应机制也不同。

#### (四) 氧化反应

在有机化学反应中，氧化反应通常指的是有机化合物分子中加氧或去氢的反应。烯烃的双键极易被许多氧化剂氧化。常见的氧化剂有高锰酸钾、过氧化物及臭氧等，空气中的氧也可使烯烃氧化。

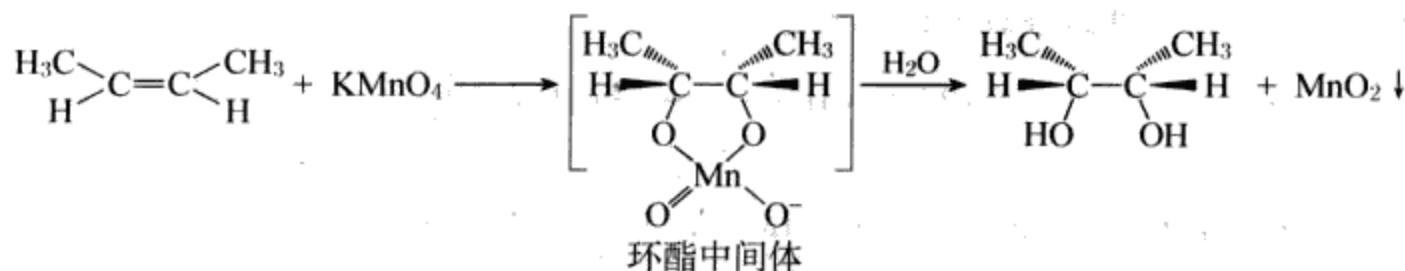
1. 高锰酸钾氧化 烯烃与中性 (或碱性) 高锰酸钾的冷溶液反应，双键处被氧化，生成邻二醇， $KMnO_4$  的紫红色褪去生成褐色的  $MnO_2$  沉淀。



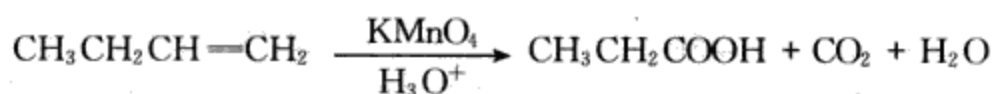


利用  $\text{KMnO}_4$  溶液的颜色变化, 可鉴别分子中是否存在不饱和键。

此氧化反应是先形成环酯中间体, 然后水解得到顺式氧化产物——邻二醇(两个羟基为同侧连接到双键碳原子上)。

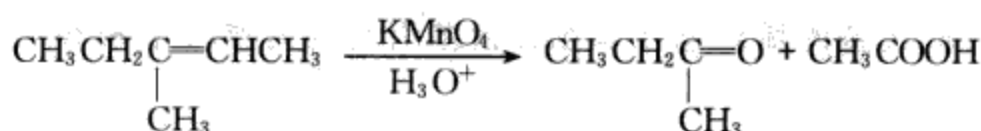


当在较强的反应条件下氧化, 如用酸性  $\text{KMnO}_4$  溶液或在加热条件下氧化, 则反应很难停留在生成邻二醇的阶段。在此情况下, 烯烃的碳碳双键发生断裂, 最终反应产物为酮、羧酸、二氧化碳或它们的混合物, 而紫红色的高锰酸钾溶液褪为无色溶液。



1-丁烯

丙酸



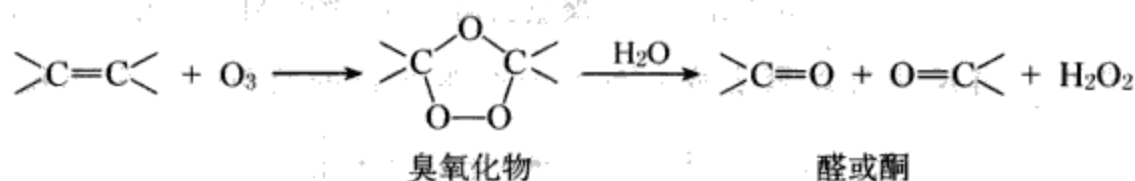
3-甲基-2-戊烯

2-丁酮

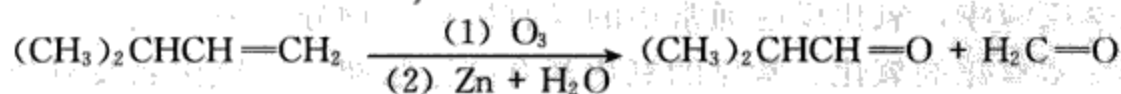
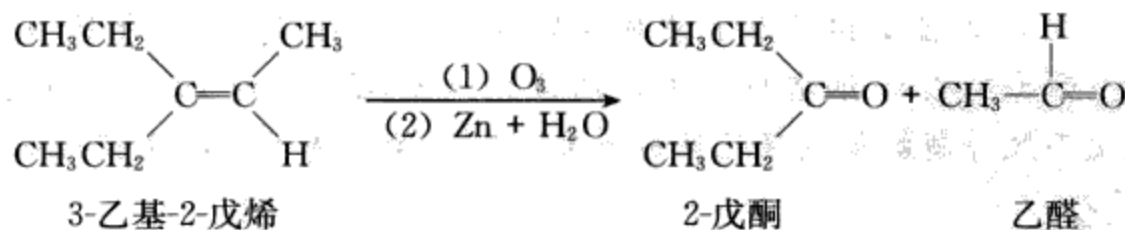
乙酸

由此可见, 不同结构烯烃的氧化产物不同, 通过分析氧化产物的结构可以推断出原来烯烃的结构。

2. 臭氧氧化 将含有臭氧的氧气在低温下通入液态烯烃或烯烃的非水溶液, 臭氧能迅速而且定量地与烯烃反应生成臭氧化物。臭氧化物容易爆炸, 一般不把它分离出来, 而是将其直接加水水解, 水解产物为醛或酮以及过氧化氢。



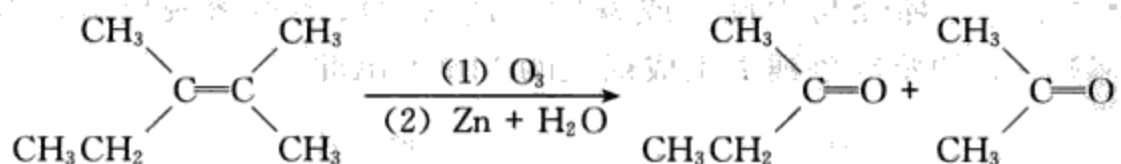
为了避免水解生成的醛被过氧化氢氧化成羧酸, 通常用还原剂(如锌粉加醋酸或铂催化氢化)将臭氧化物还原分解。例如:



3-甲基-1-丁烯

2-甲基丙醛

甲醛



2,3-二甲基-2-戊烯

2-丁酮

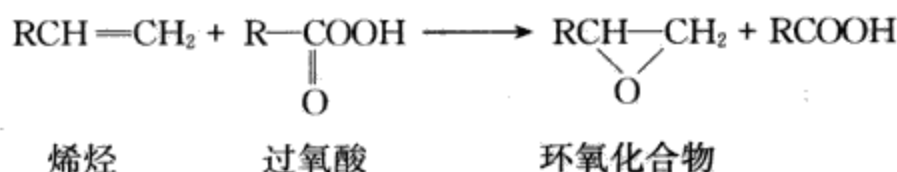
丙酮

臭氧化物还原分解的产物为醛和酮, 相当于在烯烃碳碳双键断裂处各加上一个氧原子。因



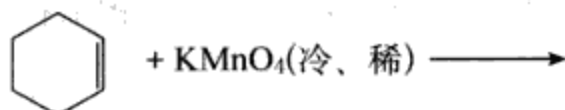
此, 可以根据臭氧化物还原水解的产物来推断烯烃的结构。臭氧氧化反应还可用于从烯烃制备某些醛或酮。

3. 环氧化反应 烯烃与过氧酸作用, 可被氧化为环氧化合物, 此反应称为环氧化反应。



环氧化合物是化学性质非常活泼又非常重要的一类化合物 (见第八章)。

问题 3-6 写出下面反应的主要产物。



## 五、共轭烯烃

含有两个或两个以上碳碳双键的不饱和烃称为多烯烃, 其中含有两个碳碳双键的不饱和烃称为二烯烃 (dienes)。开链二烯烃的通式为  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ , 根据二烯烃中碳碳双键的相对位置不同, 将其分为如下三种类型:

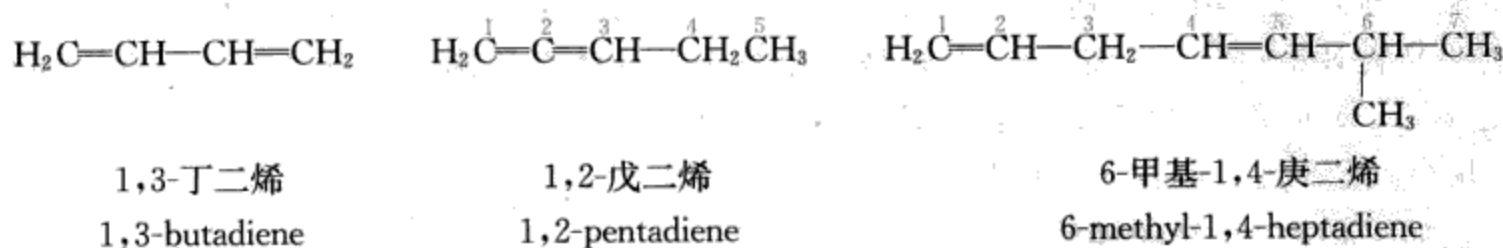
二烯烃	隔离二烯烃 (isolated diene)	如 1,4-戊二烯 $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
	累积二烯烃 (cumulated diene)	如 丙二烯 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$
	共轭二烯烃 (conjugated diene)	如 1,3-丁二烯 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

隔离二烯烃是指两个碳碳双键被两个或两个以上的单键隔开, 将这样的双键称为孤立双键, 故此类二烯烃也称为孤立二烯烃, 如 1,4-戊二烯。在隔离二烯烃中, 由于两个碳碳双键距离较远, 碳碳双键之间互相影响很小, 因此, 其化学性质与单烯烃没什么区别, 可以看作两个单烯烃。

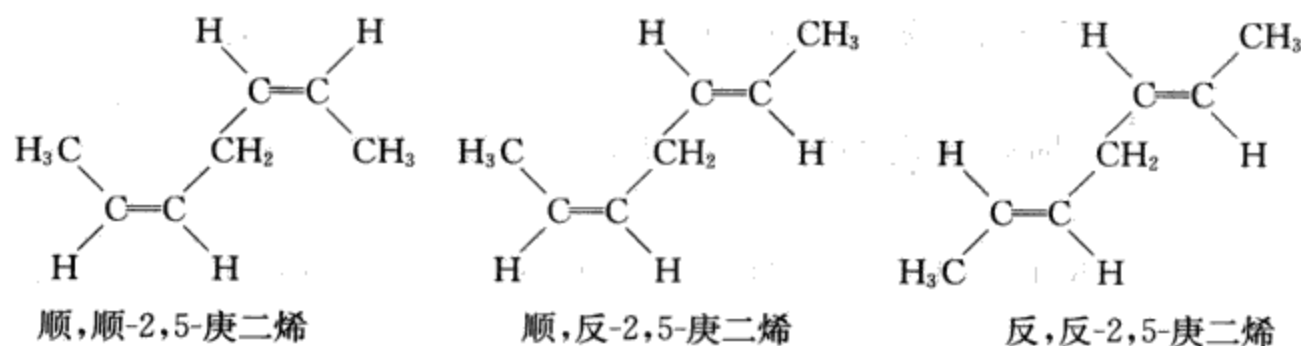
累积二烯烃是指两个碳碳双键通过一个碳原子相连接, 这样的碳碳双键称为累积双键, 如 丙二烯, 其中间的碳原子为  $sp$  杂化, 两端的碳原子为  $sp^2$  杂化, 由于两个  $sp^2$  杂化的平面是互相垂直的, 因此, 两个  $\pi$  键也互相垂直。这类化合物自然界中存在的较少。

共轭二烯烃是指两个双键被一个单键隔开的二烯烃, 这样的两个双键称为共轭双键。共轭二烯烃除了具有单烯烃的性质外, 还具有一些特殊的性质。本节主要以 1,3-丁二烯为例, 讨论共轭二烯烃的结构特点和特殊性质。

多烯烃的命名要选择含双键最多的碳链为主链, 其编号及命名原则与单烯烃相同。例如:

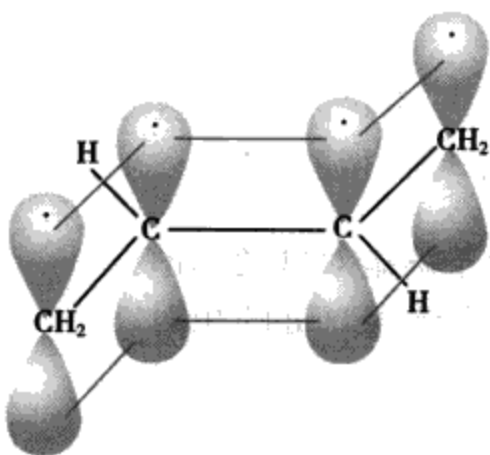


随着双键数目增加, 顺反异构体的数目也增加, 如 2,5-庚二烯有 3 个顺反异构体:



### (一) 共轭二烯烃的结构与共轭效应

1. 1,3-丁二烯的结构 最简单的共轭二烯烃是1,3-丁二烯,在1,3-丁二烯分子中,每个碳原子都是  $sp^2$  杂化,碳原子之间以  $sp^2$  杂化轨道形成碳碳  $\sigma$  键,同时又以  $sp^2$  杂化轨道和氢原子的  $1s$  轨道形成六个碳氢  $\sigma$  键,分子中所有的  $\sigma$  键都在同一个平面上,四个碳原子上的四个未杂化的  $p$  轨道均垂直于该平面,并且互相平行,侧面互相重叠形成  $\pi$  键(图3-3)。

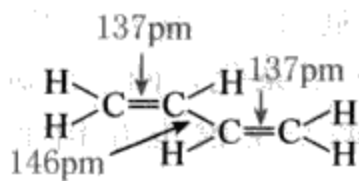


●图3-3 1,3-丁二烯分子的大  $\pi$  键示意图

由图3-3中可见,在1,3-丁二烯分子中,不仅  $C_1-C_2$  及  $C_3-C_4$  之间可重叠形成  $\pi$  键,  $C_2-C_3$  之间的  $p$  轨道亦可发生重叠,也具有  $\pi$  键的性质。实际上,1,3-丁二烯分子中四个  $p$  电子的运动范围已经不局限在  $C_1-C_2$  及  $C_3-C_4$  之间了,而是扩展到四个碳原子的范围,比单烯烃的  $\pi$  键具有更大的运动空间,称这种现象为  $\pi$  电子的离域,这样的  $\pi$  键称为大  $\pi$  键或共轭  $\pi$  键,以区别于单烯烃及隔离二烯烃的定域  $\pi$  键。

2. 共轭烯烃的特点 1,3-丁二烯具有共轭双键的结构体系称  $\pi-\pi$  共轭体系,它是共轭体系的一种。除了1,3-丁二烯分子外,在单双键交替的多烯烃中,都存在  $\pi-\pi$  共轭体系。

(1) 键长平均化: 在共轭体系中,  $\pi$  电子的离域使电子云密度发生平均化,体现在键长上也发生了平均化,即连接两个双键的碳碳“单键”比烷烃中的碳碳单键短,而碳碳双键比单烯烃的双键长。如1,3-丁二烯分子中,碳碳双键长 137pm,比乙烯的碳碳双键的键长(134pm)长;碳碳单键长 146pm,比烷烃的碳碳单键的键长(154pm)短。



(2) 共轭体系能量降低,分子稳定:  $\pi$  电子的离域使得电子可以在更大的空间运动,这样可以降低体系的内能,使分子稳定,即共轭体系比相应的非共轭体系稳定。

3. 共轭效应(conjugation effect) 当共轭体系受到外电场的影响(如试剂进攻等)时,这种影响(电子效应)可以通过  $\pi$  电子的运动、沿着整个共轭链传递,这种通过共轭体系传递的电子效应称为共轭效应。像1,3-丁二烯分子中的由  $\pi-\pi$  共轭产生的共轭效应称为  $\pi-\pi$  共轭效应。根据共轭作用的结果,共轭效应也分斥电子共轭效应(用  $+C$  表示)和吸电子共轭效应(用  $-C$  表示)。共轭效应沿整个共轭体系传递的特点是单、双键出现交替极化现象,其强度一般不受共轭体系的大小影响。除了上面所述的  $\pi-\pi$  共轭外,还存在  $p-\pi$  共轭,  $\sigma-\pi$  超共轭及  $\sigma-p$  超共轭等(以后将遇到)。

### (二) 共轭二烯烃的性质

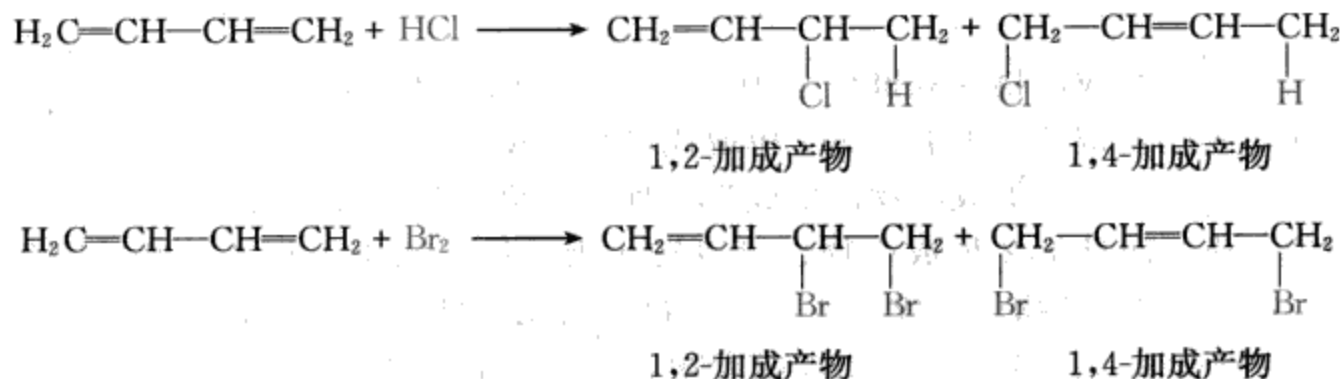
共轭二烯烃具有单烯烃的所有化学性质,如发生加成反应、氧化反应和聚合反应等,



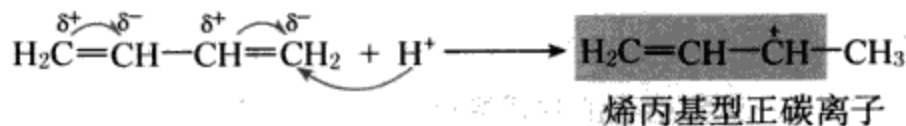


除此之外，共轭二烯烃还能发生一些特殊的反应——1,2-加成和1,4-加成。

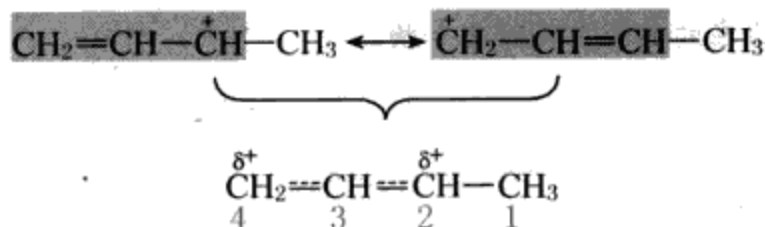
1,3-丁二烯发生亲电加成反应，除了生成在一个碳碳双键上加成（1,2-加成）的产物外，还生成在共轭体系两端加成（1,4-加成）的产物。例如：



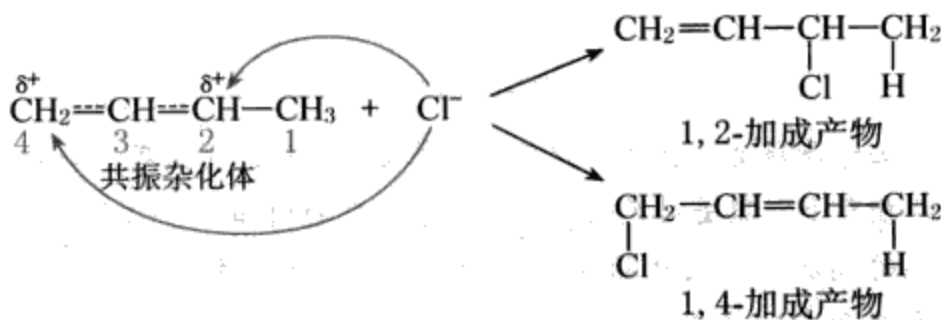
此反应也是分步进行的。以加氯化氢为例，反应的第一步是  $\text{H}^+$  进攻 1,3-丁二烯，当  $\text{H}^+$  接近共轭链上  $\pi$  电子云时， $\pi$  电子出现交替极化现象。 $\text{H}^+$  优先进攻共轭碳链末端的碳原子，可生成比较稳定的烯丙基型正碳离子中间体。



烯丙基型正碳离子可用下列两个共振式或者其共振杂化体表示：

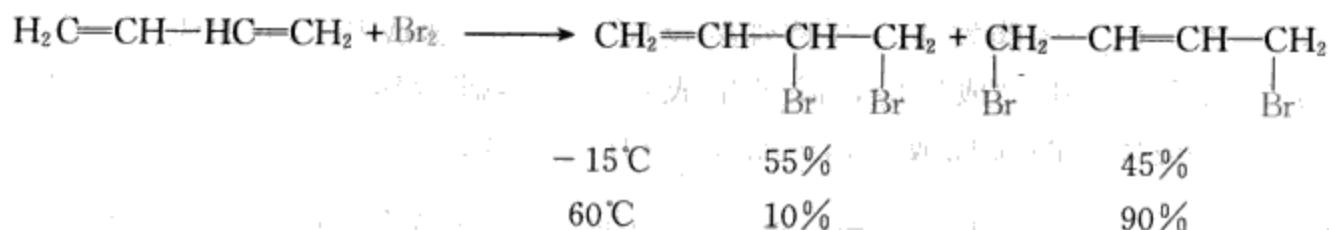


反应的第二步是氯负离子 ( $\text{Cl}^-$ ) 分别进攻共振杂化体中带部分正电荷的碳原子（2位和4位），得到1,2-加成产物和1,4-加成产物。



如果  $\text{H}^+$  进攻的不是共轭碳链末端碳原子，则生成不稳定的伯正碳离子中间体  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ，不利于加成反应的进行。在烯丙基正碳离子中，正电荷所在的碳原子为  $sp^2$  杂化，有一个与相邻  $\pi$  键的  $p$  轨道互相平行的空  $p$  轨道，这个空  $p$  轨道与  $\pi$  键的  $p$  轨道侧面重叠形成 3 个原子 2 个电子的缺电子大  $\pi$  键，即  $\pi$  键电子可以转移到空  $p$  轨道上去，因此，烯丙基正碳离子中间体可用前面两个共振式或者其共振杂化体表示。这种由  $\pi$  键和  $p$  轨道组成的大  $\pi$  键体系称为  $p-\pi$  共轭体系。 $p-\pi$  共轭使烯丙基正碳离子更加稳定，有利于亲电加成反应的进行，所以，共轭烯烃比单烯烃更容易发生亲电加成反应。

1,2-加成产物和1,4-加成产物的比例，取决于反应的条件。一般情况下，在较低温度下以1,2-加成产物为主，在较高温度下以1,4-加成产物为主，例如：



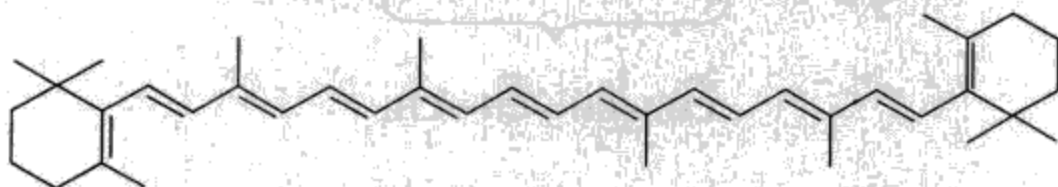
这是因为 1,4-加成产物的双键位于中间, 属于双取代烯烃, 对称性较好, 较为稳定; 而 1,2-加成产物的双键位于末端, 属于单取代烯烃, 对称性较差, 不太稳定。所以, 从热力学方面考虑, 生成 1,4-加成产物比生成 1,2-加成产物有利。故提高温度有利于热力学上稳定产物的生成, 而且 1,2-加成产物也可以转化为较稳定的 1,4-加成产物 (平衡控制产物)。但生成 1,2-加成产物比生成 1,4-加成产物的活化能低, 因此, 低温时 1,2-加成比 1,4-加成的反应速率快, 主要生成 1,2-加成产物 (速率控制产物)。

1,4-加成又称共轭加成 (conjugated addition), 是共轭二烯烃的特性反应。

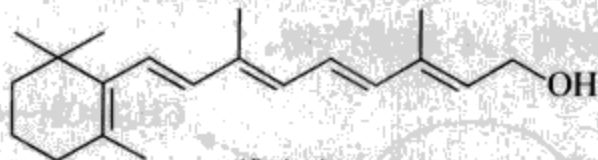
### 自读材料

#### 天然存在的共轭烯烃 (β-胡萝卜素)

胡萝卜素有 α, β, γ 三种异构体, 其中以 β-胡萝卜素 (Beta carotene) 的活性最高。β-胡萝卜素进入人体后可以转变为维生素 A (又名视黄醇), 也称为维生素 A 原。β-胡萝卜素的结构中存在着多个共轭双键, 为天然存在的共轭多烯烃化合物。



β-胡萝卜素



维生素A

许多天然食物中, 如绿色蔬菜、甘薯、胡萝卜、菠菜、木瓜、芒果等, 皆含有丰富的 β-胡萝卜素, 其中含量最高的是胡萝卜。随着对天然 β-胡萝卜素需求的增加, 人们开始从海藻中提取 β-胡萝卜素。在追求绿色食品的潮流中, 天然胡萝卜素更受欢迎。天然胡萝卜素内含 80% β-胡萝卜素、10% α-胡萝卜素及 10% 其他胡萝卜素。

1989 年, 世界卫生组织经过论证认为: β-胡萝卜素为最有希望的抗氧化剂之一。它可以防止和消除体内生理代谢过程中产生的“自由基”, 是氧自由基最强的“克星”。β-胡萝卜素的防癌、抗癌、抗衰老、防治白内障和抗射线对人体损伤等功效已得到普遍认可。此外, β-胡萝卜素还有提高机体免疫力的功效。

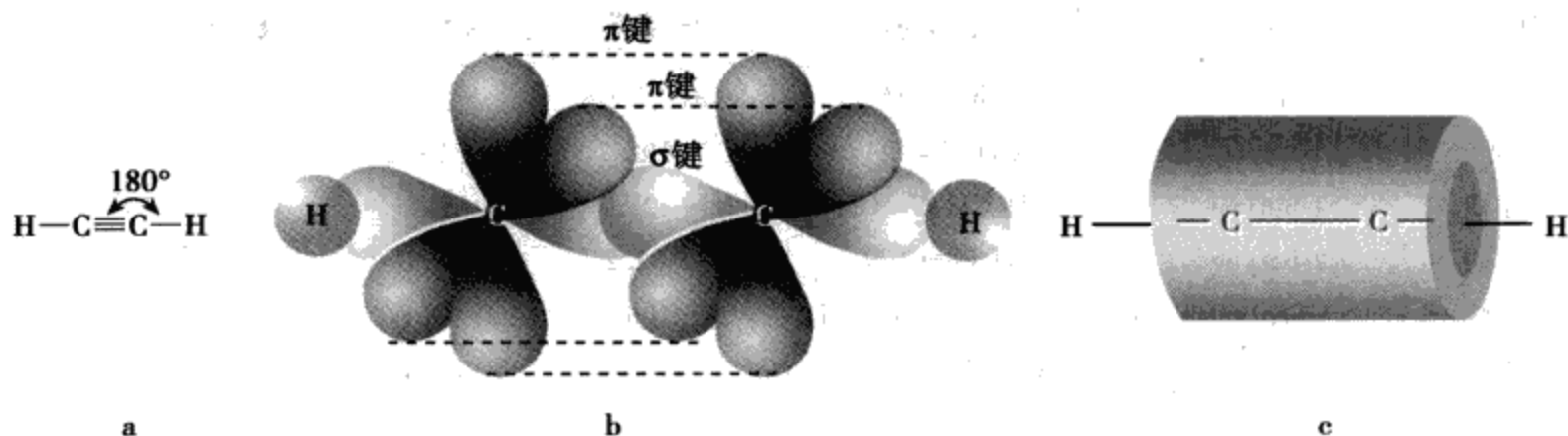
β-胡萝卜素是人体所必需的维生素之一, 正常人每天需摄入 6mg。在我国, 由于饮食习惯的差异, 人日摄入量极不均衡, 很多人的 β-胡萝卜素摄入量不足。含有丰富 β-胡萝卜素的天然胡萝卜素将成为今后市场上的畅销保健品原料之一。

## 第二节 炔 烃

炔烃是含有碳碳三键的不饱和烃，它比相应的烯烃少两个氢原子，其通式与二烯烃相同，为  $C_nH_{2n-2}$ 。

### 一、炔烃的结构

最简单的炔烃是乙炔，结构式为  $H-C\equiv C-H$ 。在乙炔分子中，所有四个原子都在同一直线上，为线性分子。乙炔中的三键碳原子为  $sp$  杂化，两个  $sp$  杂化的碳原子之间重叠成碳碳  $\sigma$  键，再分别与氢的  $1s$  轨道也重叠成碳氢  $\sigma$  键。每个  $sp$  杂化的碳原子还各有两个未杂化的且互相垂直的  $p$  轨道，彼此分别从侧面重叠成两个  $\pi$  键，这两个  $\pi$  键互相垂直，对称分布在  $\sigma$  键的周围，围绕两个碳原子之间的  $\sigma$  键呈圆柱状分布。乙炔分子的结构如图 3-4 所示：



●图 3-4 乙炔的结构

a. 结构式；b. 电子云图；c.  $\pi$  键绕  $\sigma$  键呈圆柱形分布

由于  $sp$  杂化轨道的长度比  $sp^2$  杂化轨道和  $sp^3$  杂化轨道短，碳碳三键的键长比碳碳双键及碳碳单键短，为 120pm；三键碳上的碳氢键的键长也比烷烃和烯烃碳氢键的键长短，为 106pm。三键的键能为  $836\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

### 二、炔烃的异构和命名

由于炔烃中的三键碳原子上只能有一个取代基，且分子为直线形结构，因此，炔烃无顺反异构现象，三键碳原子处也不能形成支链。与同数碳原子的烯烃相比，炔烃的异构体数目相对较少。例如，丁炔只有下面两个位置异构体：

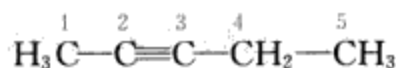


1-丁炔



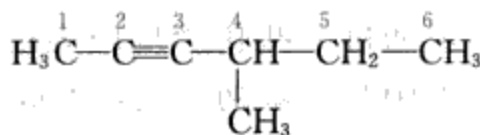
2-丁炔

炔烃的系统命名方法与烯烃相似。选择含碳碳三键最长的碳链做主链，编号从离三键最近的一端开始。炔烃的英文名称词尾为-yne。例如：



2-戊炔

2-pentyne

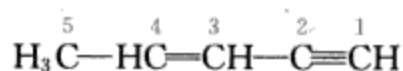


4-甲基-2-己炔

4-methyl-2-hexyne

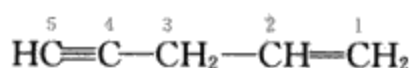


当化合物同时含有双键和三键时，若双键和三键距离碳链末端的位置不同，应该从靠近碳链末端的一侧编号；若双键和三键距离碳链末端的位置相同，则按先烯后炔的顺序编号。例如：



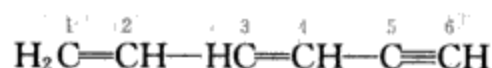
3-戊烯-1-炔

3-Penten-1-yne



1-戊烯-4-炔

1-Penten-4-yne



1,3-己二烯-5-炔

1,3-Hexadien-5-yne

名称书写时，双键总是写在前面，三键总是写在后面。

### 三、炔烃的物理性质

炔烃的物理性质与烯烃类似，常温下乙炔、丙炔和1-丁炔为气体。炔烃也难溶于水，易溶于丙酮、石油醚及苯等有机溶剂。部分炔烃的物理常数见表3-2：

表3-2 部分炔烃的物理常数

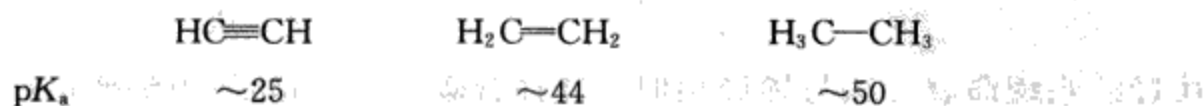
中文名	英文名	结构式	熔点/℃	沸点/℃	液态密度/g·cm <sup>-3</sup>
乙炔	ethyne	HC≡CH	-81.5 <sup>118.7kPa</sup>	-83.4	0.6181
丙炔	propyne	CH <sub>3</sub> C≡CH	-102.7	-23.2	0.6714
1-丁炔	1-butyne	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C≡CH	-125.7	8.7	0.6784
2-丁炔	2-butyne	CH <sub>3</sub> C≡CCH <sub>3</sub>	-32.2	27.0	0.6910
1-戊炔	1-pentyne	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C≡CH	-106.5	39.7	0.6901
2-戊炔	2-pentyne	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>3</sub>	-109.5	56.1	0.7107

### 四、炔烃的化学性质

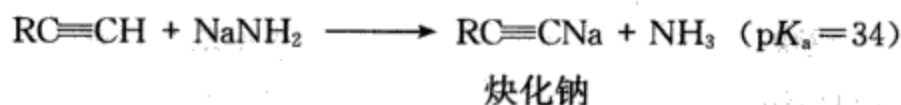
炔烃的碳碳三键比较活泼，其化学性质与烯烃相似，也可以发生加成、氧化等反应。但炔烃的三键碳原子是sp杂化，使其化学性质与烯烃有一些区别，炔烃能发生一些烯烃不能发生的反应。

#### (一) 炔烃的酸性

由于三键碳原子是sp杂化，s成分所占的比例大于sp<sup>2</sup>和sp<sup>3</sup>杂化中s成分所占的比例，在形成共价键时，s成分比例大的杂化轨道使电子更靠近碳原子，意味着碳原子的电负性更大，即碳原子的电负性随杂化轨道中s的成分的增加而增大(sp > sp<sup>2</sup> > sp<sup>3</sup>)。因此，与三键碳原子连接的氢原子具有弱酸性，可以被一些金属离子取代。乙炔、乙烯和乙烷的pK<sub>a</sub>如下：



双键碳原子上的氢及饱和碳原子上的氢一般化学反应中不表现出来酸性特征，而炔烃三键碳原子上氢的酸性可通过一些化学反应表现出来。例如，乙炔及末端炔烃(RC≡CH)类型的炔烃在液氨溶液中与氨基钠反应，生成相应的炔化钠：



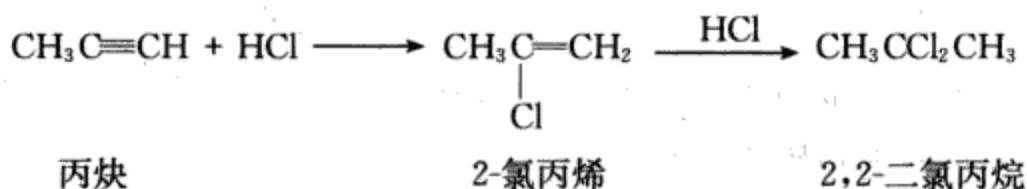






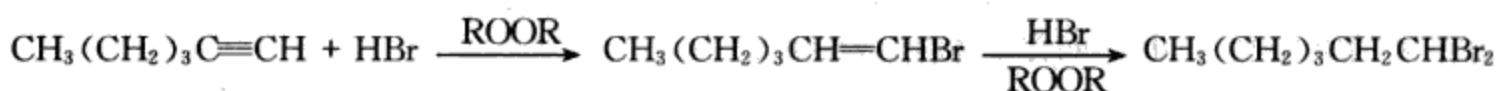
问题 3-7 试用简单的化学方法鉴别戊烷、1-戊烯、1-戊炔。

3. 与卤化氢加成 炔烃与过量的卤化氢 (HCl、HBr、HI) 加成生成相应的卤代烃, 反应速率也比烯烃慢。首先加一分子卤化氢生成卤代烯烃, 继续加卤化氢生成二卤代烷。加成反应也遵循马尔可夫尼可夫规则。例如:

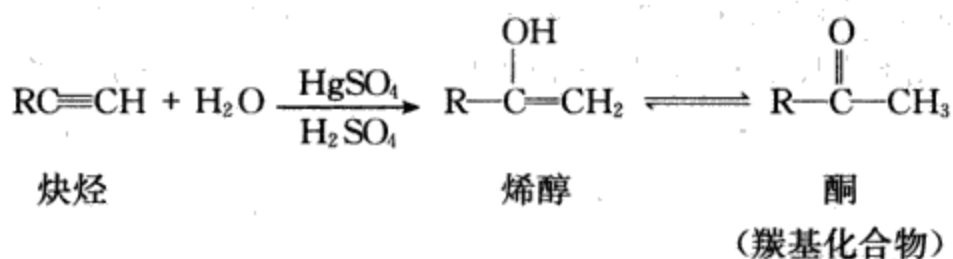


如果控制卤化氢的量也可以得到卤代烯烃。

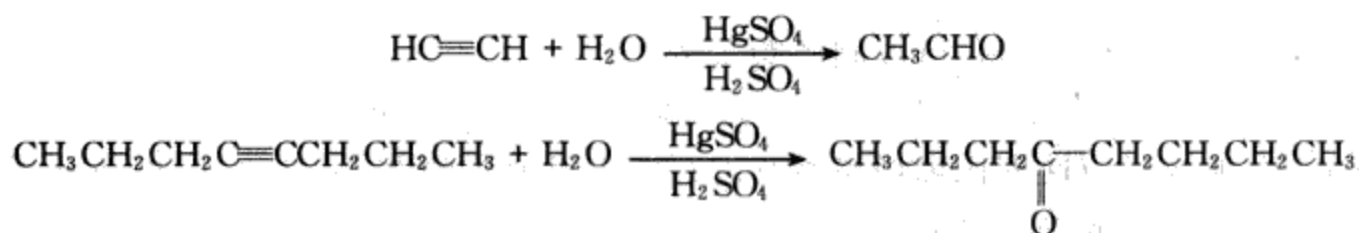
炔烃加溴化氢反应也存在过氧化物效应, 反应机制也是自由基加成, 生成“反”马尔可夫尼可夫规则的产物。例如:



4. 与水加成 在汞盐 (如硫酸汞) 的催化下, 炔烃在稀硫酸溶液中, 能与水发生加成反应, 首先生成烯醇, 然后异构化为更稳定的羰基化合物, 此反应也称为炔烃的水合反应。不对称炔烃加水也遵守马尔可夫尼可夫规则。

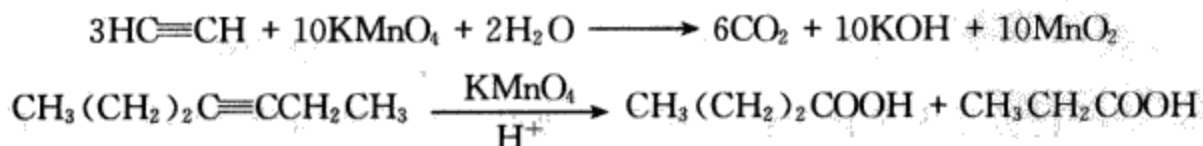


乙炔加水的最终产物是乙醛, 也是工业上制备乙醛的方法之一; 其他炔烃的加水产物都是酮。



### (三) 氧化反应

炔烃的碳碳三键在高锰酸钾等氧化剂的作用下可发生断裂, 生成羧酸、二氧化碳等产物。例如:



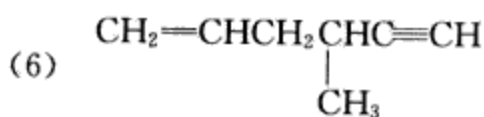
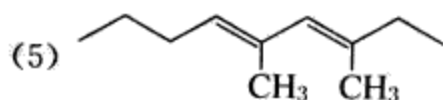
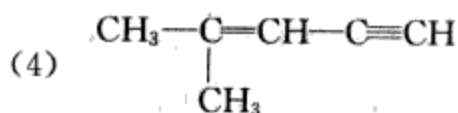
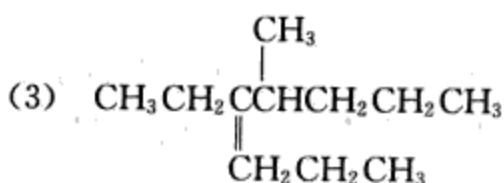
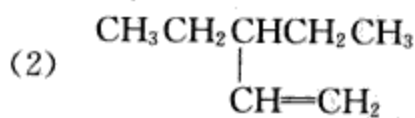
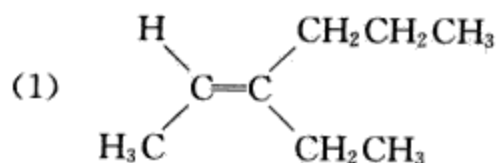
根据生成产物的种类和结构也可推断炔烃的结构。与烯烃一样, 炔烃的氧化反应使高锰酸钾溶液褪色, 也可作为炔烃的鉴定。

## 习 题

3-8 写出  $\text{C}_5\text{H}_8$  的所有同分异构体 (不包括立体异构体和环状化合物), 并用系统命名法命名。



3-9 用系统命名法命名下列化合物。



3-10 写出下列化合物的结构式。

(1) 顺-4-甲基-2-戊烯

(2) (Z)-3,4-二甲基-2-己烯

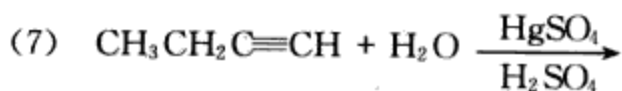
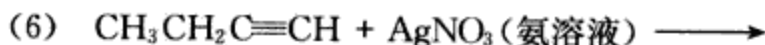
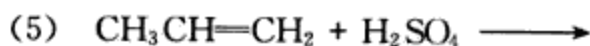
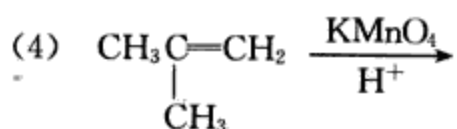
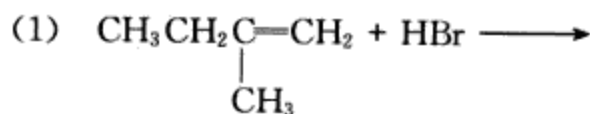
(3) 3-氯环己烯

(4) 环戊二烯

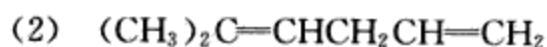
(5) 2,2-二甲基-3-己炔

(6) 2-己烯-4-炔

3-11 写出下列反应的主要产物。



3-12 写出下列化合物加 1mol 溴所得的产物。

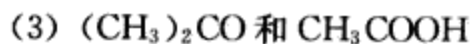


3-13 用简便的化学方法区别下列各组化合物。

(1) 己烷、1-己炔、3-己炔

(2) 1-戊烯、2-戊烯、环戊烷

3-14 下面是单烯烃经高锰酸钾氧化所得的产物，试根据这些产物写出烯烃的结构。



3-15 比较下列各对烯烃加硫酸反应的活泼性大小。

(1) 丙烯和 2-丁烯

(2) 1-戊烯和 2-甲基-1-丁烯

(3) 2-丁烯和 2-甲基丙烯

(4) 丙烯和 3,3,3-三氯丙烯

3-16 指出下列化合物有无顺反异构体，若有，则写出它们的异构体，并用顺、反法和 Z、E 法表示其构型。

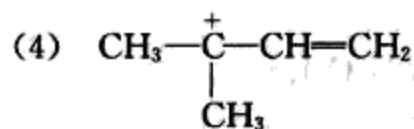
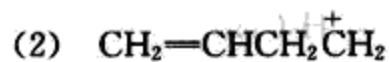
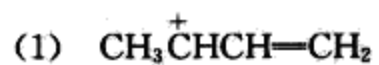
(1) 2-丁烯酸

(2) 2-甲基-3-溴-2-己烯

(3) 2-苯基-2-丁烯

(4) 1-氯-1,2-二溴乙烯

3-17 排列下列正碳离子的稳定性次序。



3-18 分子式为  $\text{C}_4\text{H}_6$  的链状化合物 A 和 B, A 能使高锰酸钾溶液褪色, 也能与硝酸银的氨溶液发生反应, B 能使高锰酸钾溶液褪色, 但不能与硝酸银的氨溶液发生反应, 写出 A 和 B 可能的结构式。

(张喜轩)

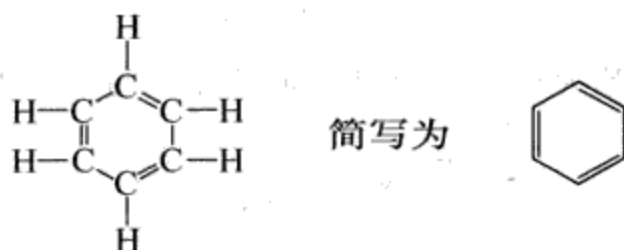


芳香烃 (aromatic hydrocarbon) 通常指含有苯环的碳氢化合物, 苯是最简单的芳香烃。由芳香烃衍生出的各类化合物 (如苯酚、苯胺和苯甲酸等) 总称为芳香族化合物 (aromatic compounds)。“芳香”二字是源于最初从植物中获得的树脂或香精油等具有芳香气味的物质。通过对许多芳香族化合物分子组成和结构的研究, 证明它们基本上都含有苯环结构。为了与脂肪族化合物相区别, 将此类化合物称为芳香族化合物。后来发现, 许多含有苯环结构的化合物并不是都具有香味, 有的甚至还具有难闻的气味。因而“芳香”这一术语已失去原有的含义, 只是历史的沿用而已。

## 第一节 苯及其同系物

### 一、苯的结构

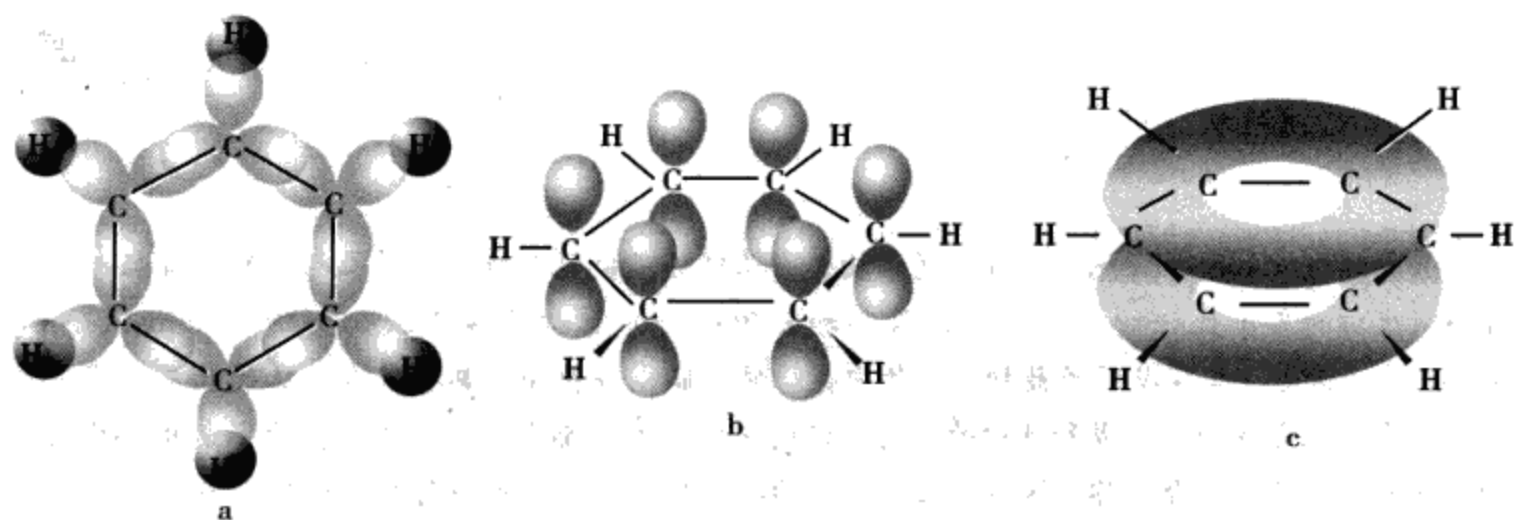
苯 (benzene) 是芳香烃的母体。要了解芳香烃的特性, 首先要研究苯的结构。苯的分子式为  $C_6H_6$ , 分子中碳与氢比例为 1:1, 与乙炔分子中碳氢比例一样, 应该是一个不饱和烃。但事实并非如此, 苯的结构非常稳定, 与卤素和氢卤酸等不易发生加成反应, 不易被高锰酸钾氧化, 而容易发生取代反应。苯的一元取代产物只有一种, 说明苯分子中的 6 个氢原子是完全等同的。对于苯的结构在历史上化学家提出了不少假设, 其中以 1865 年, 德国化学家 A. Kekulé 提出的苯的结构式普遍被人们接受。苯是由 6 个碳原子组成的六元环, 每一个碳原子上都连接一个氢原子, 碳原子间以单双键交替相连, 称为苯的 Kekulé 结构式, 书写如下:



苯的 Kekulé 结构式能说明苯的一元取代物只有一种, 但它不能解释苯的邻位二元取代物也只有一种; 既然分子中有双键, 为什么又具有难加成、难氧化等性质。

近代物理方法证明: 苯分子中, 六“C”、六“H”均在同一平面内, 6 个 C 组成一正六边形, C—C 键键长均为 139pm, 所有键的键角均为  $120^\circ$ 。

轨道杂化理论认为, 苯分子中 6 个碳原子都是  $sp^2$  杂化, 每个碳原子都以 3 个  $sp^2$  杂化轨道分别与 2 个相邻的碳原子和 1 个氢原子形成 3 个  $\sigma$  键, 这样便形成了正六边形结构, 6 个碳氢  $\sigma$  键和 6 个碳碳  $\sigma$  键处于同一个平面上 (见图 4-1a)。每个碳原子还有一个未参与杂化的 p 轨道, 均垂直于碳环平面而相互平行 (见图 4-1b)。每个 p 轨道与 2 个相邻碳原子的 p 轨道侧面重叠, 形成一个包含 6 个碳原子的闭合“大  $\pi$  键”, 从而形成了苯的环状闭合共轭体系, 大  $\pi$  键的电子云对称的分布于碳环平面的上下两侧 (图 4-1c)。由于在共轭体系中共轭效应的作用, 使  $\pi$  电子离域, 电子云密度完全平均化, 苯环上没有单键和双键的区别, 键长均为 139pm。

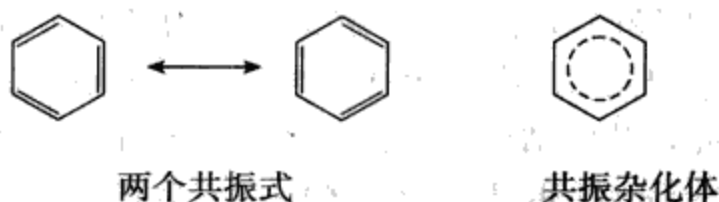


●图 4-1 苯的结构

对于苯结构的表示方法,可采用正六边形中心加一个圆圈来表示,圆圈表示离域的  $\pi$  电子云,但习惯上还常采用 Kekulé 结构式。



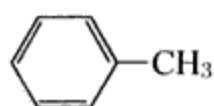
苯的结构也可以用两个 Kekulé 结构式的共振式或共振杂化体表示。



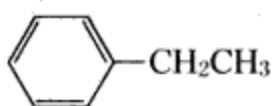
## 二、苯的同系物的命名

苯环上的氢原子被烃基取代后,所得产物为苯的同系物。可分为一烃基苯、二烃基苯和多烃基苯等。

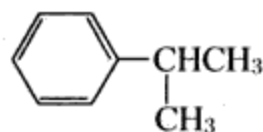
一烷基苯命名时,多以苯为母体,烷基为取代基,称为“某苯”。例如:



甲苯  
(toluene)

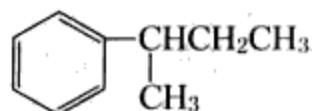


乙苯  
(ethylbenzene)

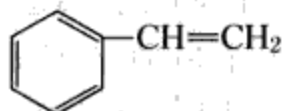


异丙苯  
(isopropylbenzene)

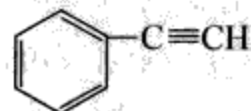
当苯环上连接复杂烷基或不饱和烃基时,以苯环为取代基,侧链为母体进行命名。例如:



2-苯基丁烷  
(2-phenylbutane)

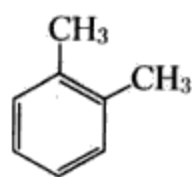


苯乙烯  
(phenylethene)

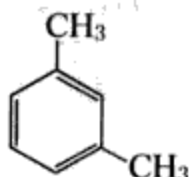


苯乙炔  
(phenylethyne)

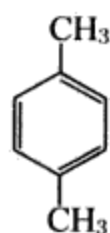
二烃基苯由于两个烃基的相对位置不同,有三种异构体,命名时可以通过用前缀邻或 o-(ortho); 间或 m-(meta); 对或 p-(para), 以及用 1,2-; 1,3-; 1,4-表示取代基的相对位置。例如,二甲苯的三种异构体:



邻-二甲苯 (1,2-二甲苯)  
(o-xylene)

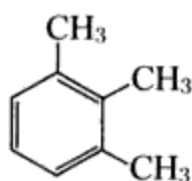


间-二甲苯 (1,3-二甲苯)  
(m-xylene)

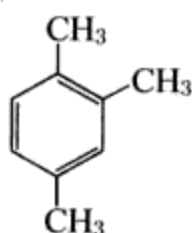


对-二甲苯 (1,4-二甲苯)  
(p-xylene)

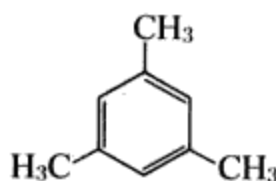
具有三个相同烷基的取代苯也有三种异构体。例如：



连-三甲苯  
(1,2,3-三甲苯)  
(1,2,3-trimethylbenzene)

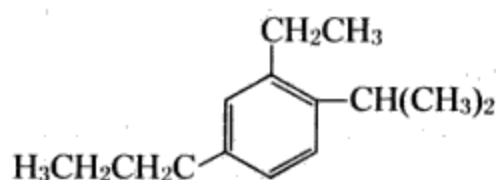


偏-三甲苯  
(1,2,4-三甲苯)  
(1,2,4-trimethylbenzene)



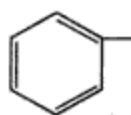
均-三甲苯  
(1,3,5-三甲苯)  
(1,3,5-trimethylbenzene)

若苯环上连接不同的烷基时，烷基名称的排列顺序按“优先基团”后列出的原则，其位置的编号应将简单的烷基所连的碳原子定为 1-位，并以位号总和最小为原则来命名。例如：



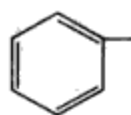
1-乙基-5-丙基-2-异丙基苯  
(1-ethyl-2-isopropyl-5-propylbenzene)

芳香烃分子中去掉 1 个氢原子后，所剩下的一价原子团称为芳烃基 (aryl)，常用“Ar”来表示。常见的芳烃基有：



或  $C_6H_5-$

苯基 (phenyl) 或 Ph-



或  $C_6H_5CH_2-$

苯甲基或苄基 (benzyl)

问题 4-1 试画出 (1) 间-溴苯乙烯；(2) 邻-硝基甲苯结构式。

### 三、苯及其同系物的物理性质

苯及其同系物均不溶于水，而易溶于乙醚、四氯化碳或石油醚等有机溶剂。密度比水小。沸点随分子量的升高而升高，每一个碳原子的沸点增值通常是  $20 \sim 30^\circ C$ 。熔点不仅取决于分子量，而且也取决于分子的形状，一般化合物越是对称，其熔点越高。苯及其同系物易燃烧，火焰带有黑烟。一般都有毒性，长期吸入它们的蒸气，会损害造血器官及神经系统，因此在操作时需注意采取防护措施。苯及其同系物的物理常数见表 4-1。



表 4-1 苯及其同系物的物理常数

名 称	英文名	熔点 (°C)	沸点 (°C)	密度 (g · cm <sup>-3</sup> )
苯	benzene	5.5	80	0.879
甲苯	toluene	-95	111	0.866
邻-二甲苯	o-xylene	-25	144	0.880
间-二甲苯	m-xylene	-48	139	0.864
对-二甲苯	p-xylene	13	138	0.861
连-三甲苯	hemimellitene	-25	176	0.894
偏-三甲苯	pseudocumene	-44	169	0.889
均-三甲苯	mesitylene	-45	165	0.864

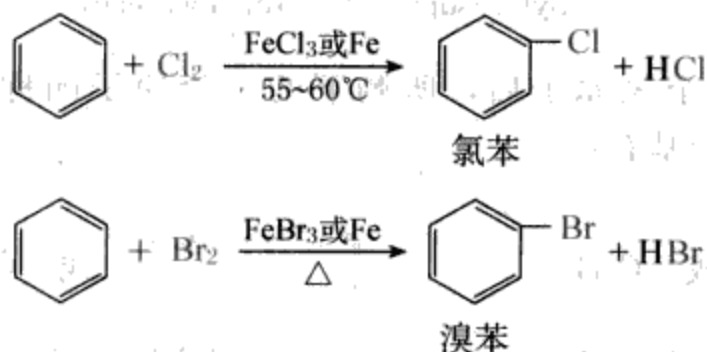
#### 四、苯及其同系物的化学性质

由于苯环是一个稳定的共轭体系, 所以其化学性质与不饱和烃有显著不同, 具有特殊的“性质”, 称为芳香性 (aromaticity)。芳香性是指和不饱和脂肪烃不同的性质, 一般不易发生加成反应, 难被氧化, 而易发生环上氢原子被取代反应, 此时环系并不被破坏的特殊性质。芳香性是芳香族化合物共有的特性。

##### (一) 苯的亲电取代反应

苯环  $\pi$  电子的高度离域形成一个富电子体系, 对亲电子试剂能起提供电子的作用, 因此, 苯环的取代反应是亲电取代反应 (electrophilic substitution)。芳香烃的亲电取代反应包括卤代反应 (halogenation)、硝化反应 (nitration)、磺化反应 (sulfonation) 和烷基化反应 (alkylation) 等。

1. 卤代反应 苯在三卤化铁或铁粉等的催化剂作用下, 与氯和溴作用, 分别生成氯苯 (chlorobenzene) 和溴苯 (bromobenzene) 以及卤化氢。例如:

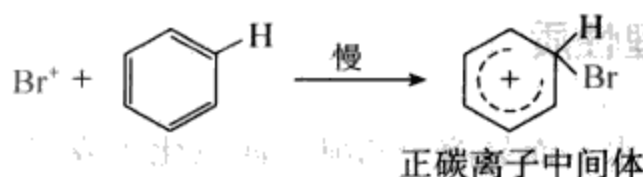


卤代反应机制: 以苯的溴代为例说明其反应机制 (reaction mechanism)。

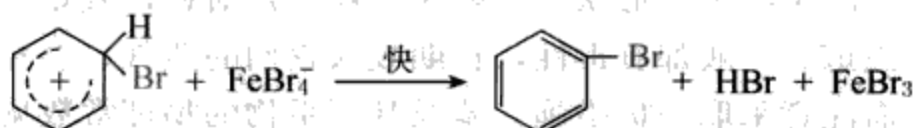
(1) 产生亲电试剂  $\text{Br}^+$ :



(2) 亲电试剂进攻苯环, 形成非芳香正碳离子中间体:



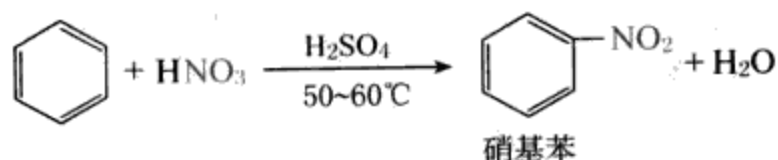
(3) 移去质子生成芳香取代物:





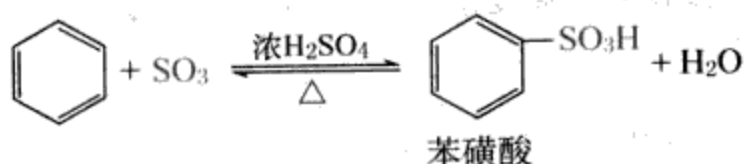


2. 硝化反应 苯与浓硝酸和浓硫酸的混合物(混酸)作用,生成硝基苯(nitrobenzene):



在硝化反应中浓硫酸既是脱水剂, 又是催化剂。

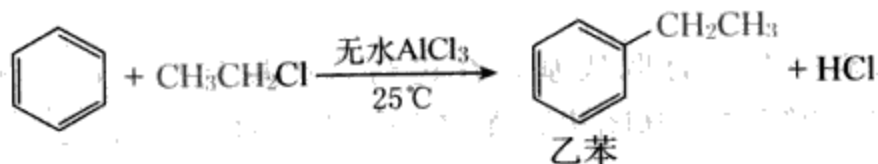
3. 磺化反应 苯与发烟硫酸(包含三氧化硫的浓硫酸)作用, 在  $30\sim 50^\circ\text{C}$  就能生成苯磺酸(benzenesulfonic acid)。苯与浓硫酸共热也能生成苯磺酸, 即苯环上氢原子被磺酸基( $-\text{SO}_3\text{H}$ )取代。



磺化反应是可逆反应, 苯磺酸与过热水蒸气作用时, 可以发生水解反应, 脱去磺酸基又生成苯。

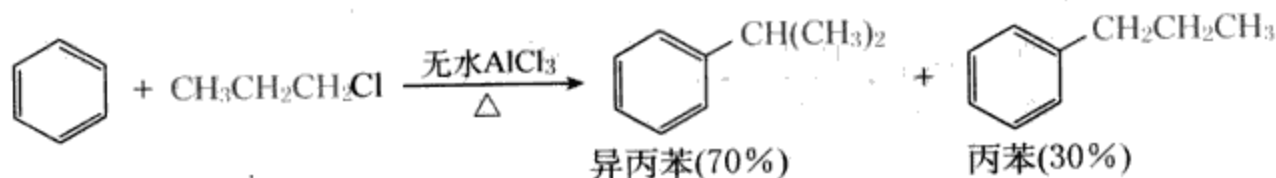
磺酸易溶于水, 有些芳香族类药物难溶于水, 常常通过磺化反应在分子中引进磺酸基, 增强其水溶性。

4. 烷基化反应 苯在无水三氯化铝等 Lewis 酸催化剂作用下, 与卤代烷作用, 生成烷基苯放出卤化氢。例如:



此反应又称付瑞德尔-克拉夫茨(Friedel-Crafts)烷基化反应, 简称“付-克”烷基化反应。

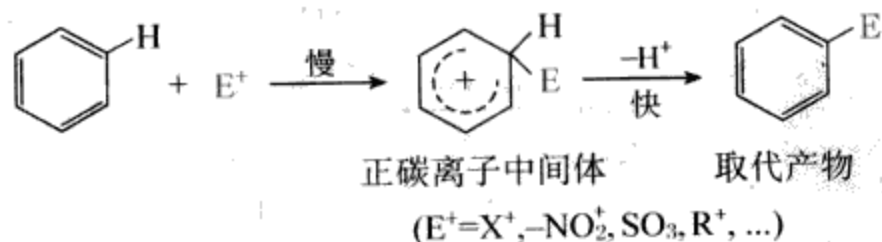
在“付-克”烷基化反应中, 当烷基大于 2 个碳原子时, 则发生碳链异构化作用。例如:



当苯环上已连有硝基、磺酸基等吸电子基时, 则不发生付-克烷基化反应。

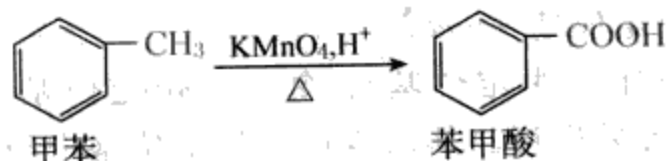
芳香烃的卤代、硝化、磺化和烷基化反应均为亲电取代反应。可用通式表示如下:

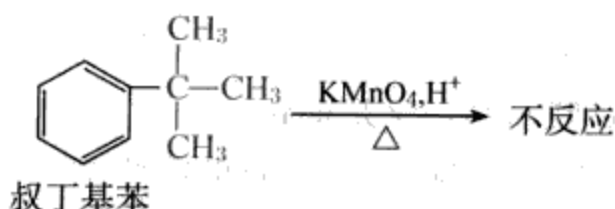
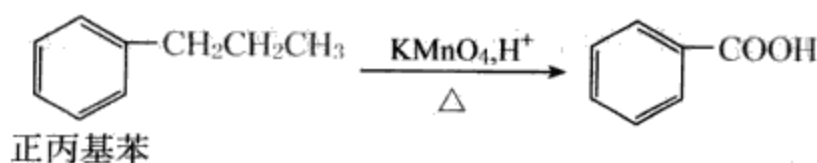
$\text{E}^+$  代表亲电试剂 (electrophilic reagent)



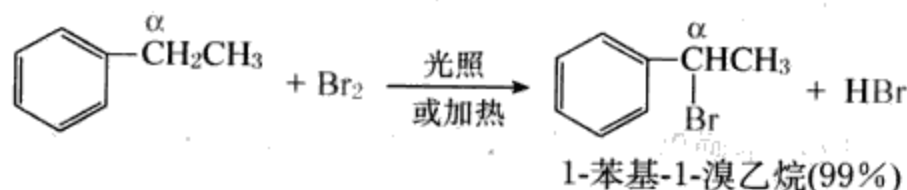
## (二) 烷基苯侧链的反应

1. 烷基苯的侧链氧化反应 苯环很稳定, 不易被高锰酸钾或重铬酸钾或稀硝酸等强氧化剂氧化。但烷基苯可被高锰酸钾或重铬酸钾等强氧化剂氧化, 并且不论烷基长短, 最终产物均为苯甲酸。若与苯环直接相连的  $\alpha$ -碳原子上不连有氢原子时, 侧链不被氧化。例如:





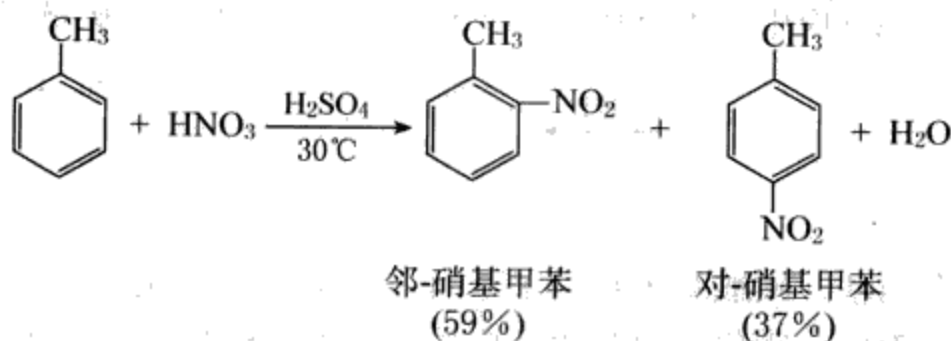
2. 烷基苯的侧链卤代反应 烷基苯在光照或加热条件下，与氯或溴反应，卤代反应发生在烷基侧链上。当烷基是比甲基复杂的侧链时，卤素原子主要取代 $\alpha$ -活泼氢原子（通常称为苄基氢）。例如：



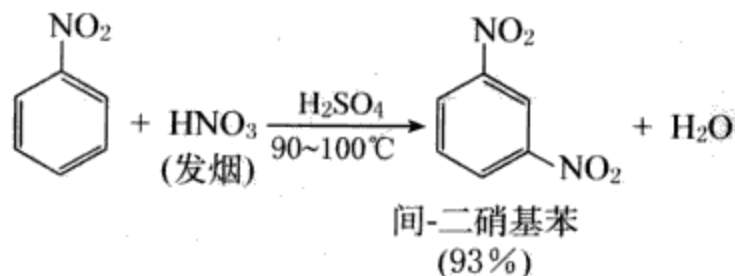
苯侧链卤代反应与烷烃的卤代反应机制相同，属于自由基反应。反应中间体为苄基自由基，苄基自由基较稳定。

## 五、苯环亲电取代的定位效应

1. 定位效应 当苯环上已有取代基，在进行亲电取代反应时，苯环上原有取代基将影响亲电取代反应活性和第二个基团进入苯环的位置。如在硝化反应中甲苯和硝基苯的硝化活性和主要产物不同。甲苯硝化时，用混酸作硝化剂，温度控制在  $30^\circ\text{C}$  就可反应，主产物为邻-硝基甲苯和对-硝基甲苯。



硝基苯硝化时，须提高温度，并增加硝酸的浓度，主产物为间-二硝基苯。



由此说明，甲苯比苯容易发生硝化反应，而硝基苯比苯难发生硝化反应。苯环上原有的取代基称为定位基 (orienting group)，定位基的这种影响称为定位效应 (orienting effect)。根据定位效应的不同将定位基分为两类：第一类定位基主要使新引进的基团进入邻位和对位，称为邻、对位定位基 (ortho-para director)；第二类定位基主要使新引进的基团进入其间位，称为间位定位基 (meta director)。

(1) 邻、对位定位基 (第一类定位基)：邻、对位定位基一般使苯环活化 (卤素例外)，即亲电取代反应比苯容易进行。其结构特征是定位基中与苯环相连的原子不含双键



或三键，多数含有未共用电子对或带有负电荷，使新取代基主要进入它们的邻、对位。属于邻、对位定位基的基团见表 4-2。

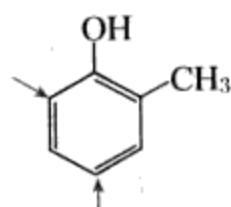
(2) 间位定位基（第二类定位基）：间位定位基使苯环钝化，即亲电取代反应比苯难进行，并使新取代基主要进入它们的间位。其结构特征是定位基中与苯环相连的原子一般都含有双键或三键或带有正电荷。苯环上的亲电取代反应的定位基及其效应见表 4-2。

表 4-2 苯环上的亲电取代反应的定位基及其效应

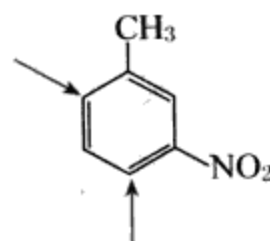
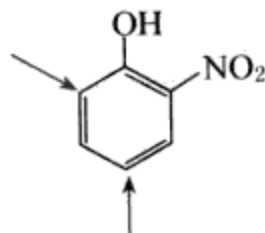
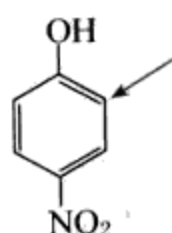
邻、对位定位基	定位效应	间位定位基	定位效应
$-\text{NH}_2$ $-\text{NHR}$ $-\text{NR}_2$ $-\text{OH}$	强致活的	$-\text{N}^+\text{R}_3$ $-\text{NO}_2$	强致钝的
$-\text{OR}$ $-\text{NHCOR}$	中等致活的	$-\text{CN}$ $-\text{SO}_3\text{H}$	中等致钝的
$-\text{CH}_3$ $-\text{C}_2\text{H}_5$ $-\text{R}$ $-\text{C}_6\text{H}_5$	弱致活的	$-\text{COCH}_3$ $-\text{COOH}$ $-\text{COOCH}_3$ $-\text{CHO}$	弱致钝的
$-\text{X}$ ( $\text{Cl}$ , $\text{Br}$ , $\text{I}$ )	钝化的		

### (3) 二取代苯的定位效应

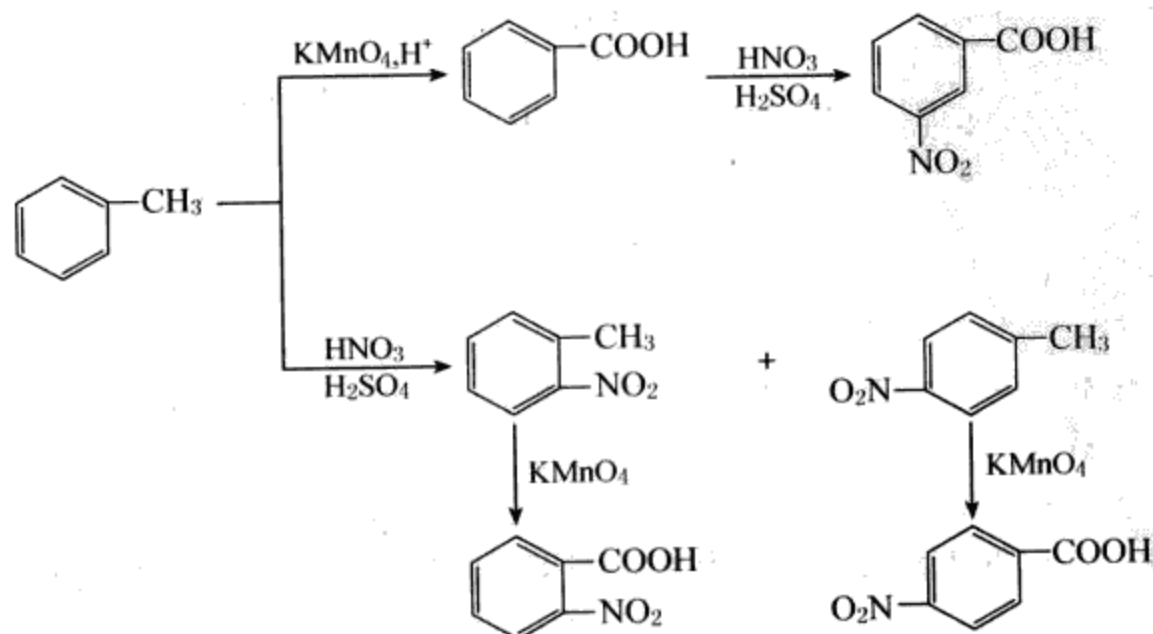
1) 若两个取代基都是邻、对位定位基，由定位效应较强的一个支配第三个取代基进入苯环的位置。例如：



2) 若已有的两个取代基中，一个是邻、对位定位基，另一个是间位定位基，主要由邻、对位定位支配第三个取代基进入苯环的位置。例如：



2. 定位效应的应用 应用定位效应，可以预测亲电取代反应的主要产物及选择最合理的合成路线，得到较高的产量和避免复杂的分离手续。例如：由甲苯合成间硝基苯甲酸，应先氧化后硝化；而合成邻-硝基苯甲酸或对-硝基苯甲酸，应先硝化后氧化。





## 问题 4-2 以苯为原料合成间-溴苯甲酸和对-溴苯甲酸。

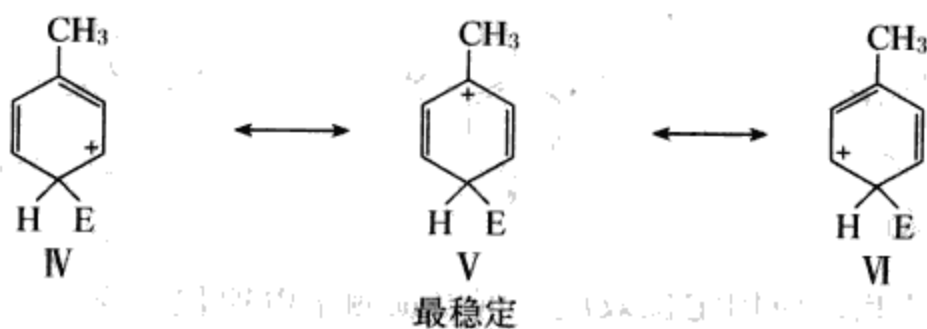
**3. 定位效应的解释** 取代基的定位效应是个反应速度问题，若邻、对位取代反应速度快而间位取代反应速度慢，就显示邻、对位定位效应；若间位取代反应速度快而邻、对位取代反应速度慢，就显示间位定位效应。对于苯的亲电取代反应机制前面已讨论过，决定反应速度的都是正碳离子中间体的生成一步，因此反应速度与中间体正碳离子的稳定性有关。要了解取代基对苯环的影响，就要研究取代基在亲电取代反应中对中间体正碳离子生成有何影响。若取代基的存在可使中间体正碳离子更稳定，正碳离子就比较容易生成，反应速度比苯快，取代基的影响必然是使苯环活化。反之，使苯环钝化。因此不同的反应速度实质上是中间体正碳离子稳定性相对大小的不同。正碳离子越稳定，越易生成，反应速度越快。现以几种取代基为例予以说明：

(1) 甲基：甲基是邻、对位定位基，这类取代基（卤素除外）对苯环多起供电作用，使苯环上的电子云密度增加，对苯环有致活作用。亲电试剂  $E^+$  进攻甲苯形成的正碳离子的主要共振结构式：

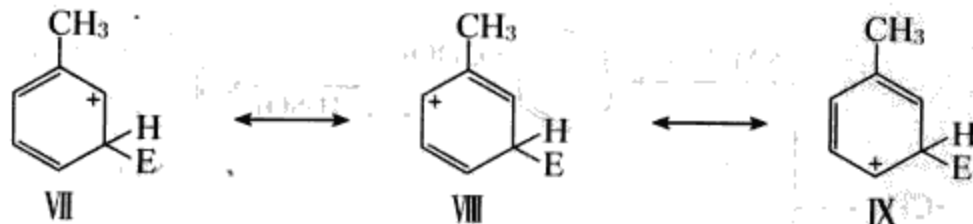
邻位进攻：



对位进攻：



间位进攻：

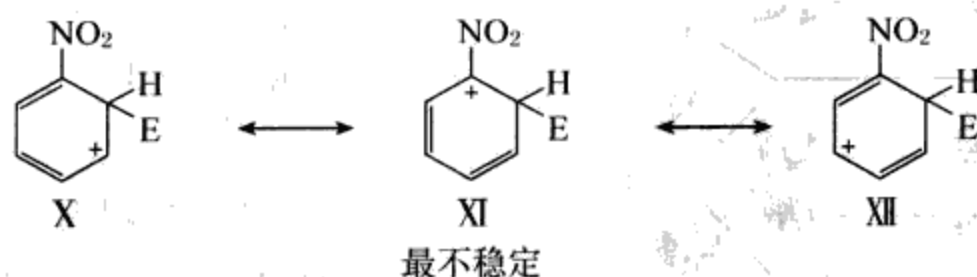


在 II 和 V 中，正电荷处在与  $-CH_3$  相连的碳原子上，甲基向苯环供电子时，与甲基直接相连的碳原子受甲基供电最厉害，因此 II 和 V 是特别稳定的结构。由于结构 II 和 V 所做的贡献，邻位和对位受进攻而生成的杂化正碳离子比间位受进攻而生成的正碳离子较为稳定。所以邻位、对位取代比间位取代发生的较快。

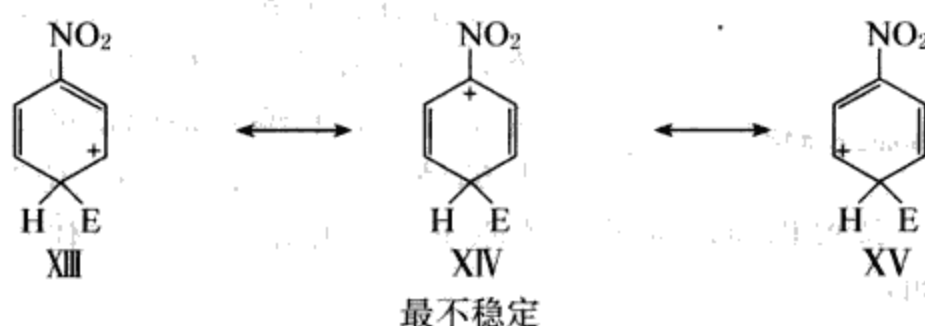
(2) 硝基：硝基是间位定位基，这类取代基对苯环起吸电子作用，使苯环上的电子云密度降低，对苯环有致钝作用。亲电试剂  $E^+$  进攻硝基苯形成的正碳离子的主要共振结构式：



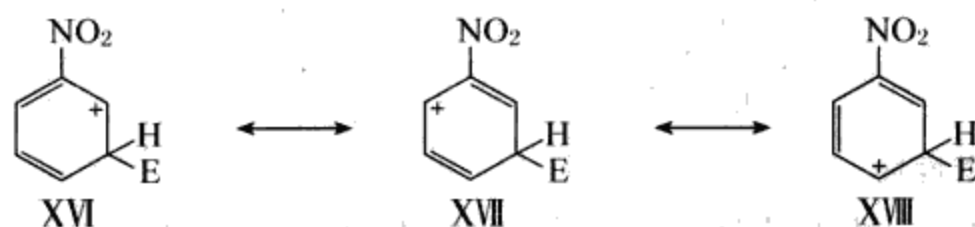
邻位进攻：



对位进攻：



间位进攻：



由于硝基具有-C和-I效应，使正碳离子的共振结构式缺电子程度增大，其中XI和XIV最不稳定。这样当亲电试剂进攻邻位或对位时，生成的正碳离子只有X和XII或XIII和XV，是两个结构的杂化体，正电荷主要是限定在两个碳原子上。而亲电试剂进攻间位时，所形成的正碳离子是三个结构的杂化体，它的正电荷被三个碳原子所容纳，因此正碳离子中间体的稳定性大，所以邻、对位的取代反应比间位取代反应进行的较慢。

## 第二节 稠环芳香烃

芳香烃根据分子中是否含有苯环，可分为苯型芳香烃 (benzenoid aromatic hydrocarbon) 和非苯型芳香烃 (non-benzenoid aromatic hydrocarbon)。苯型芳香烃又根据苯环的数目，分为单环芳香烃和多环芳香烃，多环芳香烃可根据芳香环的结合方式不同，分为多苯代脂烃、联苯和联多苯及稠环芳香烃。

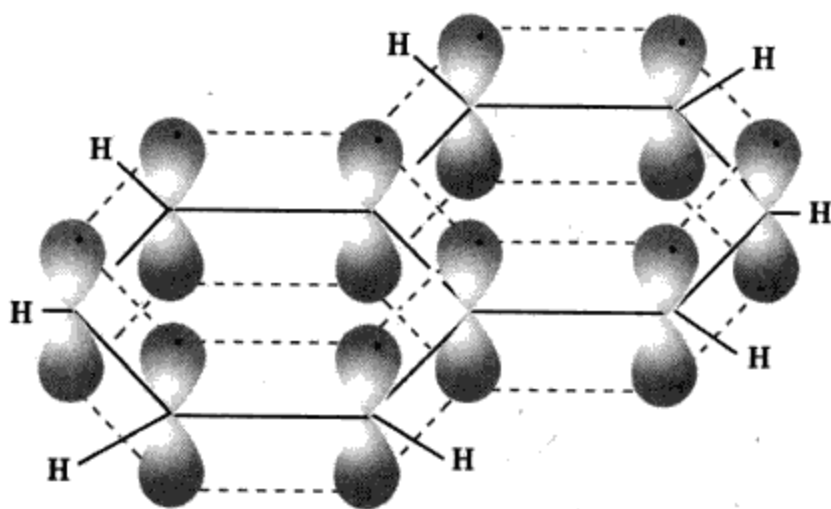
稠环芳香烃 (condensed aromatics) 是指由两个或两个以上苯环共用两个邻位碳原子而稠合成的多环芳香烃。例如萘、蒽、菲等。

### 一、萘

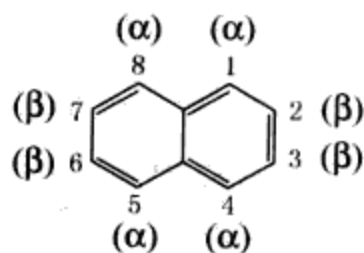
#### (一) 萘的结构和命名

萘 (naphthalene) 是由两个苯环稠合而成的，分子式为  $C_{10}H_8$ 。萘存在于煤焦油中，含量约为 4%~10%，是无色结晶，熔点  $80^{\circ}C$ ，沸点  $218^{\circ}C$ ，可升华，不溶于水，能溶于乙醇、乙醚和苯等有机溶剂。其结构如下。



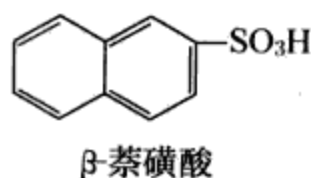
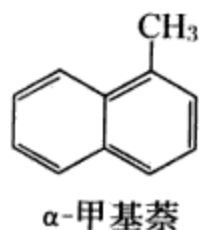


● 图 4-2 萘的  $p$  轨道组成的大  $\pi$  键



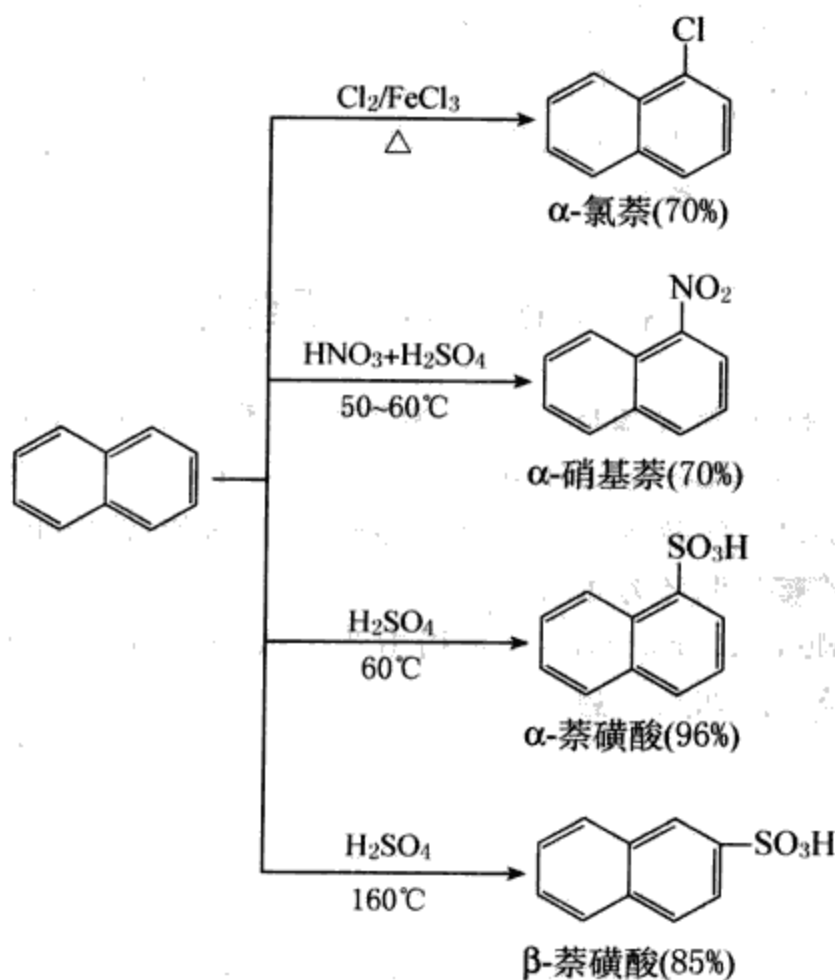
萘的结构式与编号

萘的结构与苯类似，具有由  $p$  轨道组成的闭合共轭大  $\pi$  键，见图 4-2。萘分子的 10 个碳原子和 8 个氢原子在一个平面上， $\pi$  电子处于离域状态，具有芳香性。但萘分子的 10 个碳原子并不完全等同，其编号是固定的，编号见萘的结构式与编号。 $C_1$ 、 $C_4$ 、 $C_5$ 、 $C_8$  位置相同，称为  $\alpha$ -碳原子， $C_2$ 、 $C_3$ 、 $C_6$ 、 $C_7$  位置相同，称为  $\beta$ -碳原子。因此萘的一元取代物有两种，即  $\alpha$ -取代物和  $\beta$ -取代物。例如：

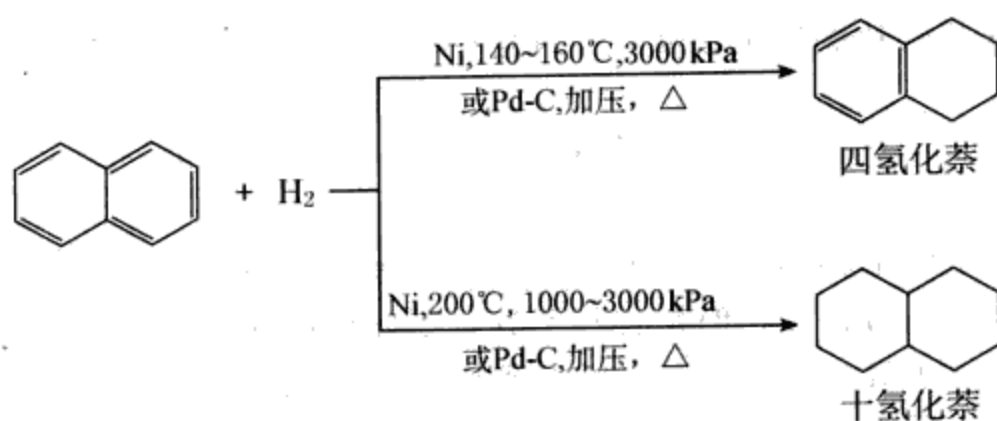


## (二) 萘的化学性质

1. 亲电取代反应 由于萘分子中电子云分布不均匀， $\alpha$  位上的电子云密度较高，发生亲电取代反应时，多发生在  $\alpha$  位。例如：

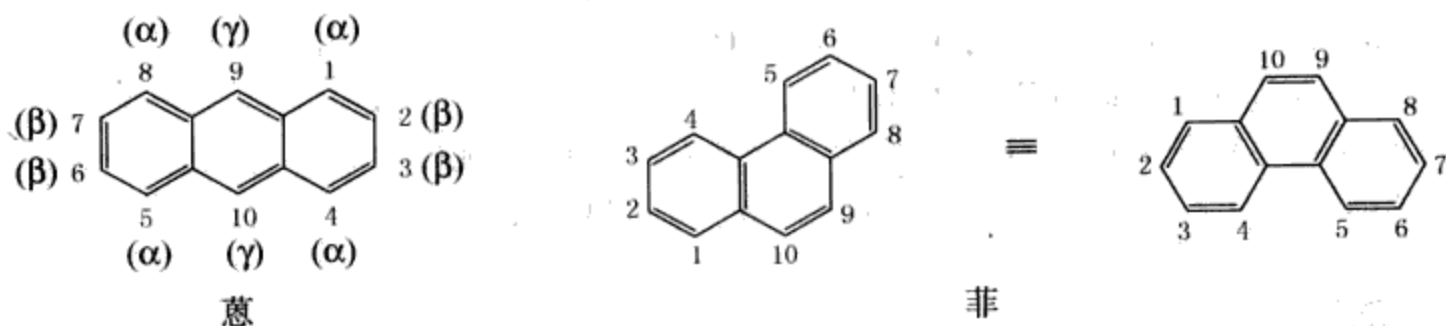


2. 加成反应 萘比苯易发生加成反应，在不同的条件下催化加氢，可生成不同的加成物。例如：



## 二、蒽和菲

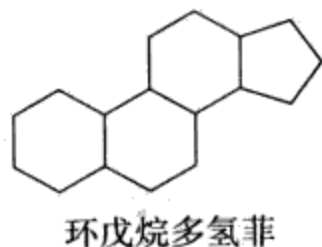
蒽 (anthracene) 和菲 (phenanthrene) 都存在于煤焦油中, 均由三个苯环稠合而成。蒽为无色片状晶体, 熔点  $217^\circ\text{C}$ , 沸点  $354^\circ\text{C}$ ; 菲为具有光泽的无色晶体, 熔点  $101^\circ\text{C}$ , 沸点  $340^\circ\text{C}$ 。蒽和菲的分子式皆为  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ , 两者互为同分异构体。结构都是闭合的共轭体系, 但分子中碳原子上的电子云密度是不均匀的, 因此, 分子中各碳原子的编号是固定的, 它们的结构式和碳原子的编号如下:



在蒽的结构中 1, 4, 5, 8 位置相同, 称为  $\alpha$ -位; 2, 3, 6, 7 位置相同, 称为  $\beta$ -位; 9 和 10 位置相同, 称为  $\gamma$ -位,  $\gamma$ -位较  $\alpha$ -位和  $\beta$ -位活泼。

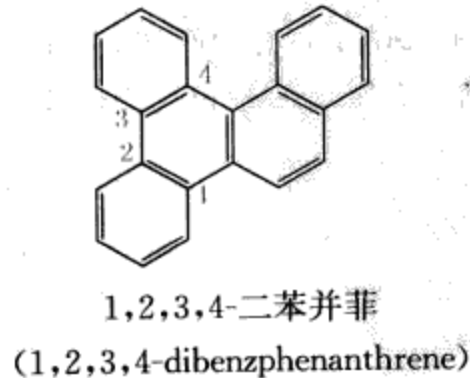
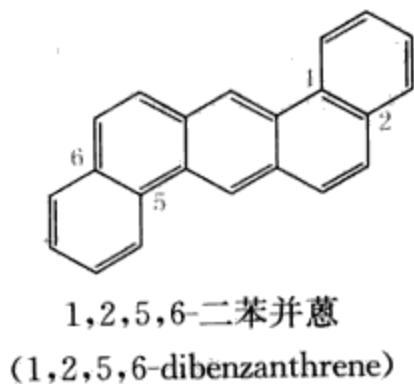
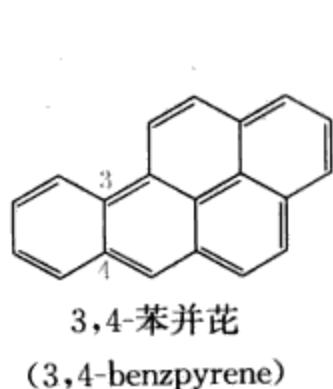
两者的芳香性比苯和萘都差, 具有一定的不饱和性及氧化性。

广泛存在于动植物体内具有重要生物活性的甾族化合物都具有菲的基本骨架如甾醇、胆甾酸及甾体激素等, 分子中都含环戊烷多氢菲 (cyclopentanoperhydro-phenanthrene) 的基本结构。



## 三、致癌芳香烃

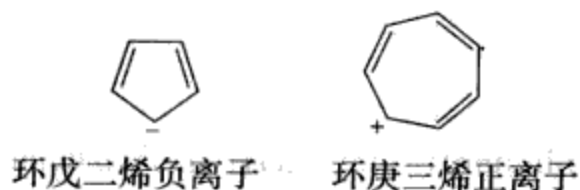
致癌芳香烃 (carcinogenic aromatic hydrocarbon) 中大多数是蒽和菲的衍生物。例如:



其中 3,4-苯并芘的致癌作用最强。在煤焦油和烟熏食物中都含有少量的致癌芳香烃。

### 第三节 芳香性：Hückel 规则

萘、蒽和菲等是由苯环稠合而成的，由于分子中存在着环状的闭合共轭体系， $\pi$  电子云高度离域，所以具有芳香性。但是有些不具有苯环结构的环状共轭多烯，如环戊二烯负离子和环庚三烯正离子等，也具有一定的芳香性，这类化合物称为非苯型芳香烃。怎样判断它们是否具有芳香性？通过大量的实验事实和理论研究，得出了 Hückel 规则。



#### 一、Hückel 规则

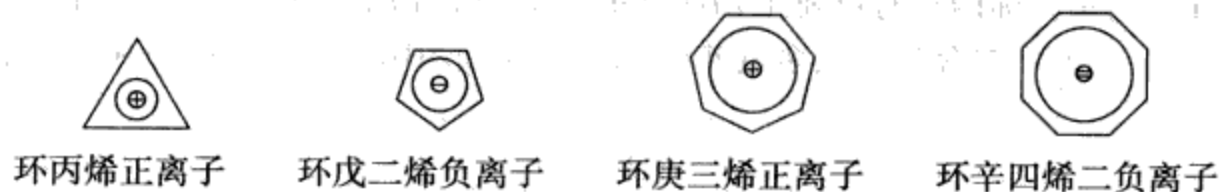
通过对大量环状化合物的芳香性进行研究，在 1930 年德国化学家 W. Hückel (休克尔) 指出：若成环的化合物具有平面的离域体系，而且  $\pi$  电子数为  $4n+2$  ( $n=0, 1, 2, 3\cdots$ ) 时，均有芳香性。此规则称为休克尔规则 (Hückel rule)，又称为  $4n+2$  规则。

按此规则很容易解释苯具有芳香性，它既有平面的离域体系， $\pi$  电子数又为 6，符合  $4n+2$  规则。同理，萘、蒽、菲等也满足 Hückel 规则，都具有芳香性。

#### 二、非苯型芳香烃

##### (一) 环多烯离子

环丙烯正离子、环戊二烯负离子、环庚三烯正离子和环辛四烯二负离子具有芳香性。



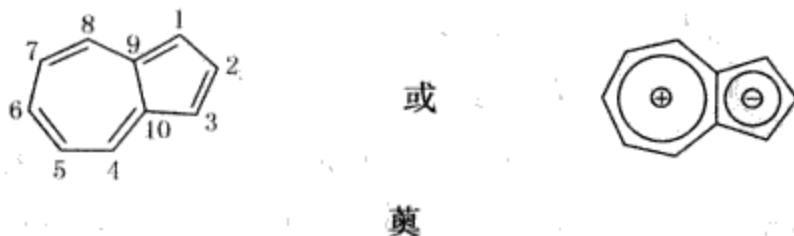
环丙烯正离子是最简单的非苯型芳香烃， $\pi$  电子数为 2，2 个  $\pi$  电子完全离域，平均分布在 3 个碳原子上，符合  $4n+2$  ( $n=0$ ) 规则。

环戊二烯负离子和环庚三烯正离子具有环状平面共轭体系， $\pi$  电子数又是 6，符合  $4n+2$  ( $n=1$ ) 规则，故具有芳香性。

环辛四烯二负离子具有环状平面共轭体系， $\pi$  电子数为 10，符合  $4n+2$  ( $n=2$ ) 规则，因此也具有芳香性。

##### (二) 萘

萘 (azulene) 又称蓝烃，分子式为  $C_{10}H_8$ ，可看成是由环戊二烯负离子和环庚三烯正离子稠合而成，具有环状平面共轭体系， $\pi$  电子数为 10，符合  $4n+2$  ( $n=2$ ) 规则，具有芳香性。





萘为蓝色固体，熔点  $99^{\circ}\text{C}$ ，萘是萘的异构体，是挥发油的成分，具有抗菌和镇痛等作用。如愈创萘（1,4-二甲基-7-异丙基萘）是治疗烧伤、烫伤和冻疮的药物。

萘能发生某些典型的亲电取代反应，如硝化反应等，取代基进入 1 位。

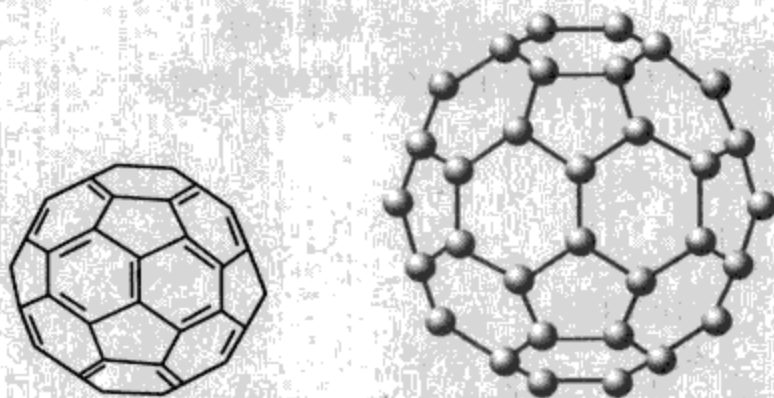
### 自问材料

#### 三维球型芳香分子—富勒烯

富勒烯 (Fullerene) 是单质碳的第三种同素异形体，具有中空的笼状结构，它的家族成员有  $\text{C}_{60}$ ， $\text{C}_{70}$  等， $\text{C}_{60}$  是其中的突出代表。它是由英国科学家克罗托 (H. W. Kroto)、美国科学家斯莫利 (R. E. Smally) 和科尔 (R. F. Curl, Jr) 等人于 1985 年在研究激光蒸发石墨的过程中首先发现的，是 90 年代科学界重大成果之一。为此，克罗托等获得 1996 年度诺贝尔化学奖。

$\text{C}_{60}$  是由 60 个碳原子组成的球型分子，包含 12 个五元环和 20 个六元环，直径为  $0.71\text{nm}$ 。因其稳定性可用美国著名的建筑设计师 R. B. Fuller 发明的短程线圆顶结构加以解释，故命名为富勒烯 Fullerene。由于球面弯曲效应和五元环的存在，引起碳原子轨道的杂化方式改变， $\text{C}_{60}$  分子中的杂化轨道介于石墨的  $sp^2$  和金刚石的  $sp^3$  杂化之间， $\sigma$  键沿球面方向，而  $\pi$  键则垂直分布在球的内外表面，形成了三维球状芳香分子。五边形环为单键，两个六边形环的共用边则为双键。单键长  $146\text{pm}$  称为长键；双键长  $139\text{pm}$  称为短键。 $\text{C}_{60}$  的体积与 HIV 病毒活性中心的孔穴大小相匹配，有可能堵住洞口，切断病毒的营养供给。

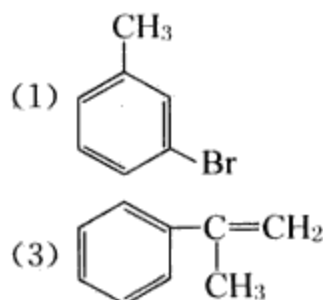
通过初步研究表明富勒烯类化合物在抗艾滋病毒、酶活性抑制、切割 DNA、光动力学治疗等方面具有独特的功效。富勒烯类化合物在医学、药理学等领域具有良好的应用前景。



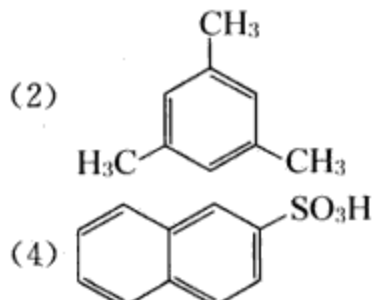
●图 4-3  $\text{C}_{60}$  分子结构示意图

### 习 题

#### 4-3 命名下列化合物或写出结构式



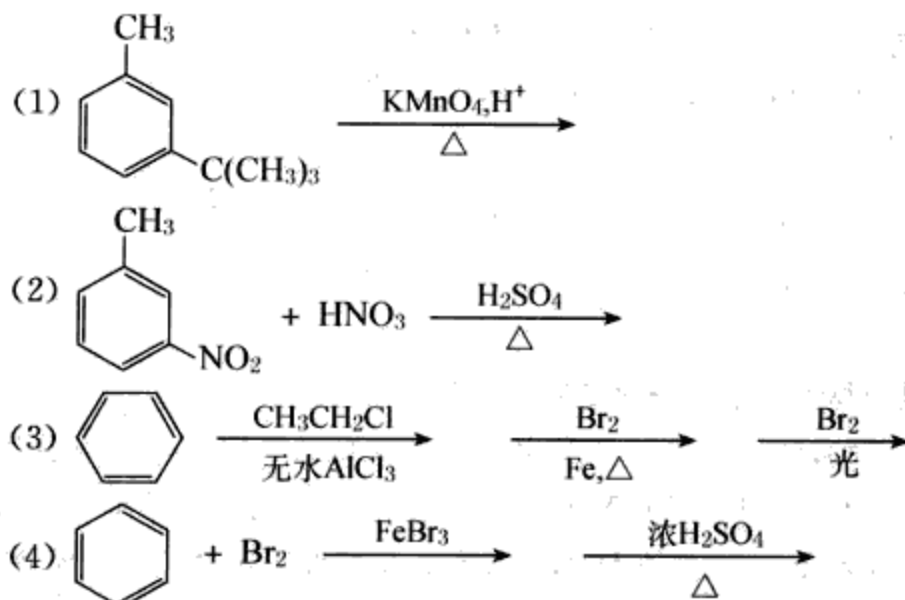
- (5) 间-二硝基苯  
(7) 对-氯溴化苕



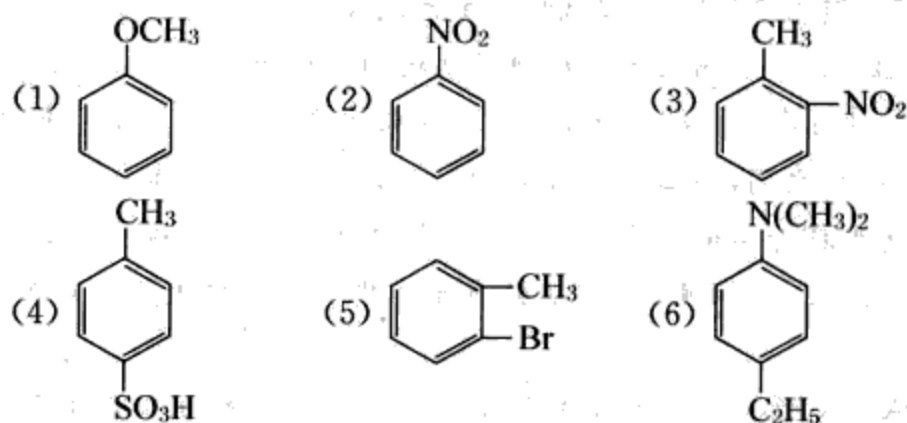
- (6) 2-硝基-5-氯甲苯  
(8) 2,6-二甲基萘



4-4 写出下列反应的产物结构 (主要产物)



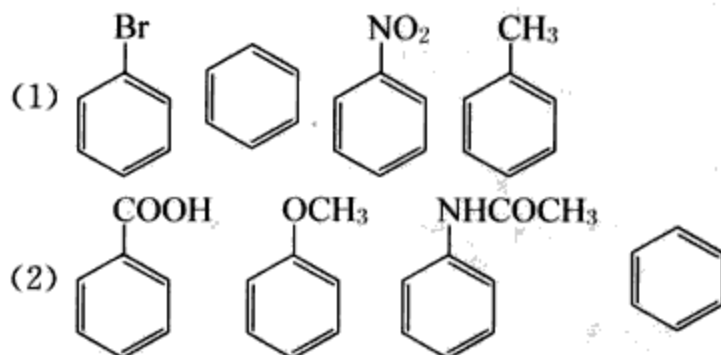
4-5 以箭头表示下列化合物硝化时, 硝基主要进入的位置



4-6 由苯或甲苯及其他无机试剂制备下列化合物

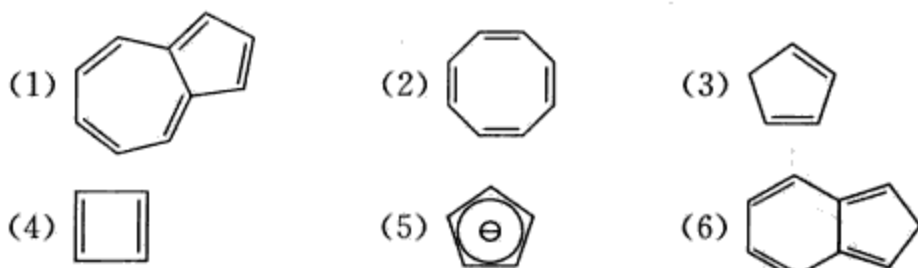
- (1) 间-溴苯磺酸 (2) 2,6-二溴-4-硝基甲苯  
(3) 间-硝基苯甲酸 (4) 3-硝基-4-溴苯甲酸

4-7 试将下列各组化合物按环上溴化反应的活性由大到小排列。



(3) 甲苯, 对-甲基苯甲酸, 对-二甲苯, 对-苯二甲酸

4-8 根据 Hückel 规则判断下列结构是否具有芳香性?



4-9 用简单化学方法鉴别下列各组化合物

- (1) 1,3-环己二烯、苯和甲苯  
(2) 苯乙烯、苯乙炔和乙苯

4-10 某化合物 (A) 分子式为  $C_9H_{12}$ , 能被高锰酸钾氧化得到化合物 (B) 分子式为  $C_8H_6O_4$ 。将 A 进行硝化, 只得到两种一硝基产物。试推测 (A)、(B) 的结构式。

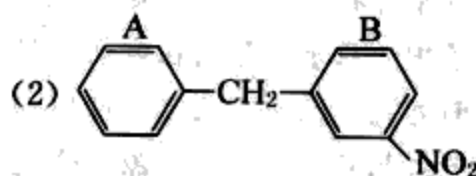
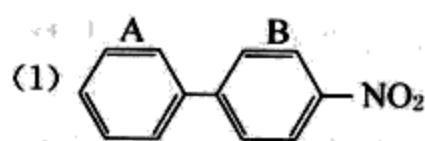




4-11 试写出正丙基苯与下列试剂的反应(如果起反应的话)所得到的主要有机产物的结构和名称。若有一种以上的产物时,并指出其主产物。

- |  |  |
|--|--|
| (1) $\text{Br}_2$ , 光照                             | (2) 冷的稀 $\text{KMnO}_4$  |
| (3) $\text{KMnO}_4$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 加热 | (4) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 加热 |
| (5) 沸腾的 $\text{NaOH}$ 水溶液                          | (6) 沸腾的 $\text{HCl}$ 水溶液   |
| (7) $\text{HNO}_3$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$       | (8) 浓 $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 加热                                   |

4-12 在下列化合物中,哪一个环易发生硝化反应?

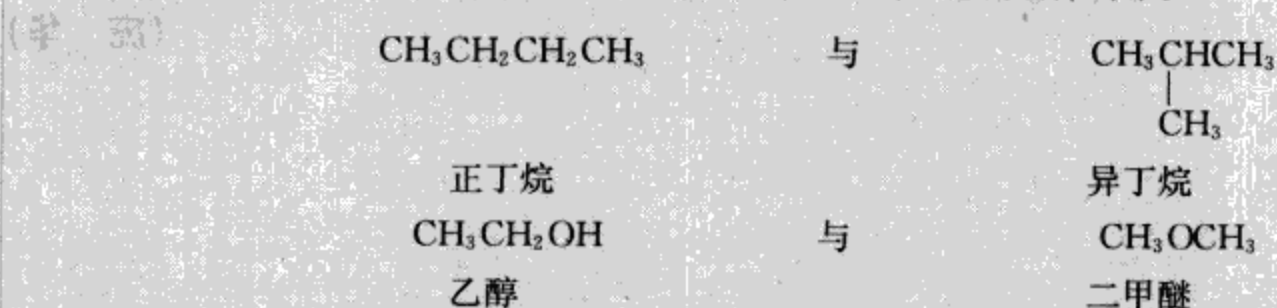


(庞 华)

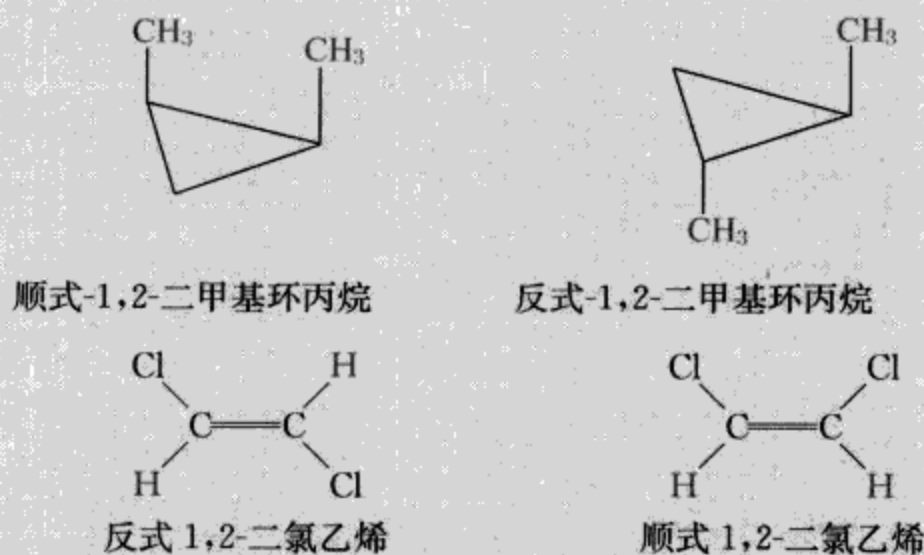
## 第五章 立体化学基础：手性分子

立体化学 (stereochemistry) 是从三维空间揭示分子的结构和性能。手性分子是立体化学中极其重要的部分之一。同分异构在有机化学中是极为普遍的现象，在第二章和第三章中已经学习了构造异构和顺反异构以及构象异构。构造异构是指分子中的原子或基团的连接次序不同产生的异构现象；立体异构是指分子中的原子或基团在空间的排列不同产生的异构现象。顺反异构和构象异构均属于立体异构。下面首先回顾一下已经学过的几种类型的异构体：

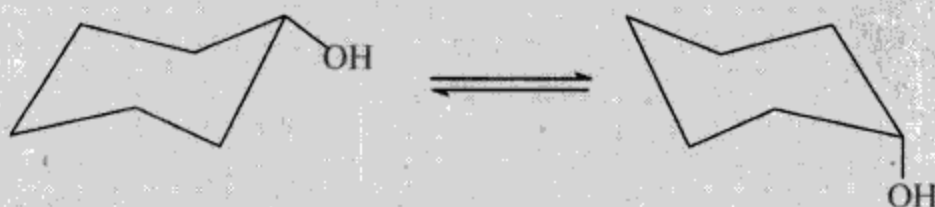
第一，构造异构体：分子式相同，分子中的原子连接的次序不同产生的不同化合物，互为构造异构体。例如：正丁烷与异丁烷；乙醇与二甲醚，均互为构造异构体。



第二，顺反异构体：分子式相同，分子中原子连接的次序也相同，由于分子中存在着限制共价键自由旋转的因素（如环、双键的存在），导致分子中的原子或基团在空间产生不同的排列方式，形成的不同化合物互为顺反异构体。例如：1,2-二甲基环丙烷和1,2-二氯乙烯都存在顺反异构体。



第三，构象异构体：开链化合物分子中碳碳单键的旋转或环状化合物碳碳单键的部分旋转，导致分子中原子或基团在空间产生不同的排列方式，互为构象异构体。例如：环己醇分子内碳碳单键的部分旋转可以产生下列两种典型的构象式。



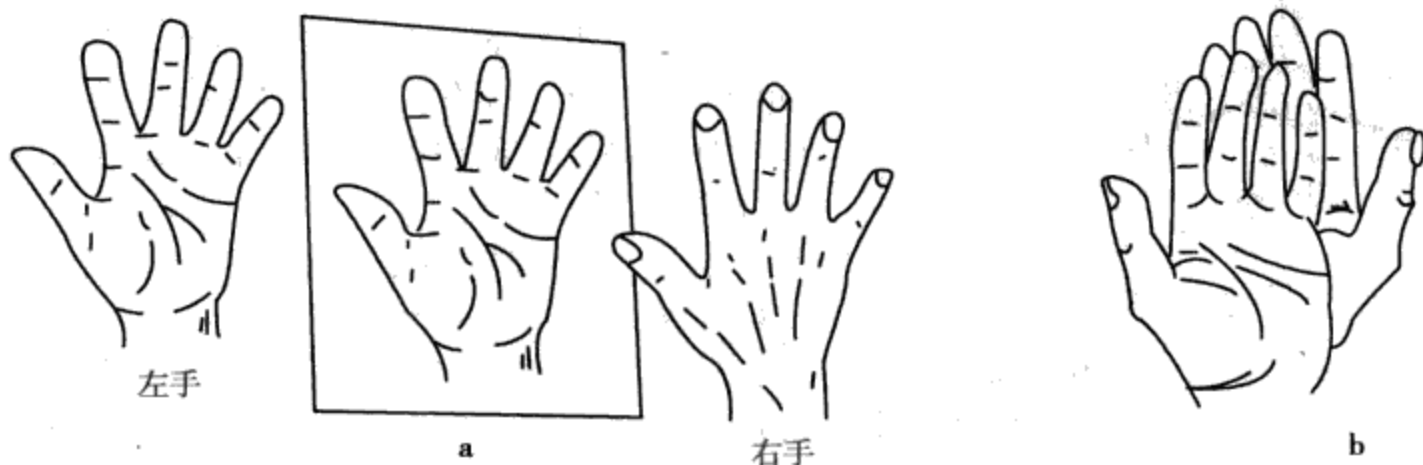
构象异构体不同于构造异构体和顺反异构体，它通常是不能分离的。本章要介绍另外一种立体异构体-对映异构体（简称对映体）。



## 第一节 手性分子和对映体

### 一、手性

什么叫手性？人们的左右手似乎是没有差别，可是当你将左手套戴在右手上就会觉得很不舒服。这就说明左右手实际是有差异的。那么左右手到底是什么关系呢？让我们看看手性关系图（图 5-1）。

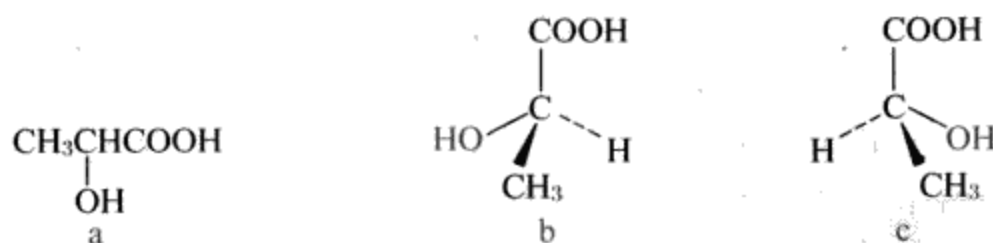


●图 5-1 手性关系图

图 5-1 中“a”表示右手对着镜子得到的镜像恰恰是你的左手的正面像；“b”表示左右手不能重叠。这种左右手互为镜像与实物关系，彼此又不能重叠的现象称为手性（chirality）。自然界中有许多手性物，例如：足球、剪刀、螺丝钉等都是手性物。微观世界中的分子同样存在着手性现象，有许多手性分子。

### 二、手性分子和对映体

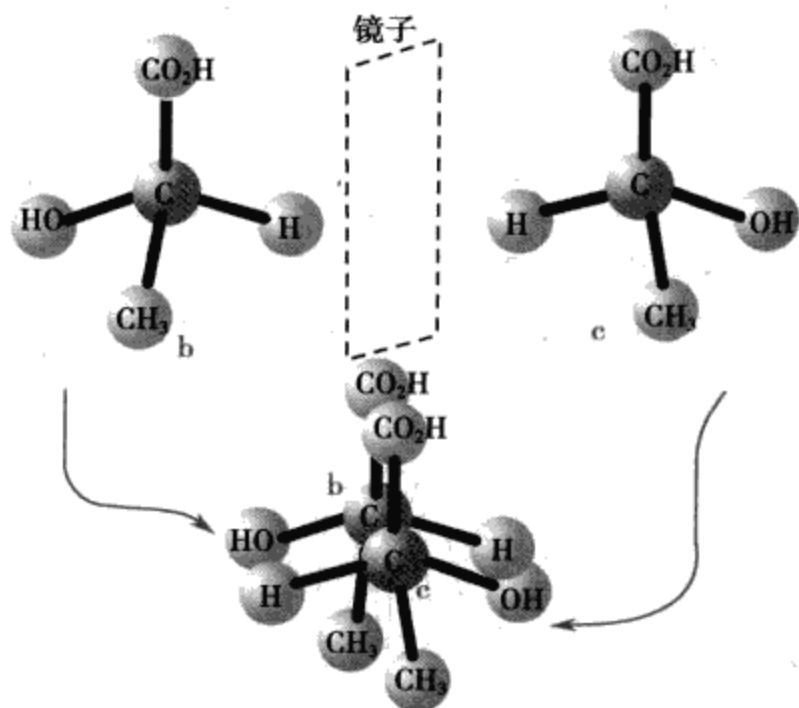
乳酸分子结构式通常写成下列 a 形式，如果用透视式写成立体结构式就会有 b 和 c 两种形式。



透视式是书写立体结构式常用的方法之一，应注意它的书写方法。通常实线“—”代表位于纸平面上的键；虚线“---”代表伸向纸平面后方的键；楔形线“\”代表伸向纸平面前方的键。

上述两个立体结构式（b 和 c）之间有何种关系？它们是相同的化合物？还是不同的化合物？答案是：它们代表不同的化合物。不妨观察一下 b 和 c 的球棍模型关系图（图 5-2），对于两者间的真实关系也就一目了然了。

由图 5-2 可清楚地看出，乳酸分子 b 和 c 的关系正像人的左右手关系，互为镜像和实物，又不能重叠，因此是两个不同的化合物，互为对映异构体，简称对映体。一对对映体是一对不能重叠的镜像异构体。不能与其镜像重叠的分子称为手性分子（chiral molecule）。乳酸分子 b 和 c 都是手性分子，互为对映体关系。



●图 5-2 乳酸分子 b 和 c 的关系图 (球棍模型)

为什么乳酸存在一对对映体？仔细观察一下图 5-2 的两个乳酸分子 (b 和 c) 的结构，可发现分子中有一个碳原子 ( $C_2$ ) 所连的四个基团 ( $COOH$ 、 $OH$ 、 $CH_3$ 、 $H$ ) 均不相同。凡是连有 4 个不同的原子或基团的碳原子称为手性碳原子 (chiral carbon atom)，也可称为手性中心。一个手性碳原子所连的 4 个不同原子或基团在空间具有 2 种不同的排列方式，或称为两种构型 (你不妨做一下模型实验看看)，它们是彼此成镜像关系，又不能重叠的一对立体异构体，互为对映体 (enantiomers)。含有一个手性碳原子的化合物只有一对对映体。前述的乳酸 b 和 c 就是乳酸的一对对映体。

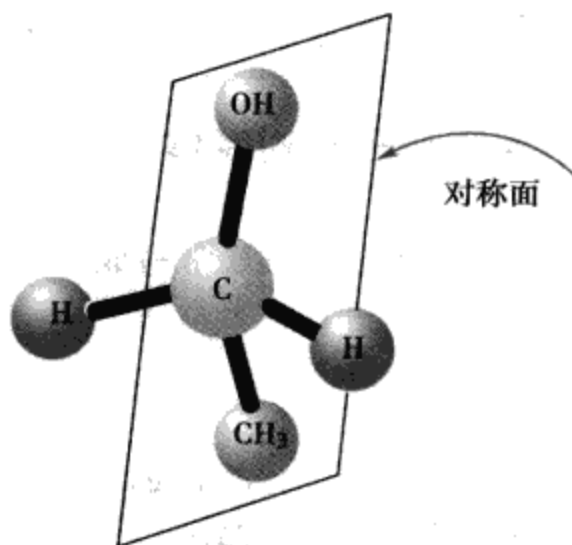
有一个手性碳的化合物必定是手性化合物，有一对对映体。一对对映体，两者有许多相同的性质：

有相同的熔点、相同的沸点和相同的溶解度 (在水和其他的普通溶剂里，即非手性试剂) 等。也就是说它们的物理性质是相同的。对于化学性质，情况也类似，除了与手性试剂反应外，对映体的化学性也是相同的。例如，乳酸的一对对映体分别与氢氧化钠溶液作用，两者的反应速度是相同的。

一对对映体除了有相同的物理性质和相同的化学性质外，两者对偏振光 (见第三节) 的作用也不同。另外一个极其重要的不同是两者在生理作用上有着显著的不同 (见第九节)。这就是学习对映异构的重要意义之所在。

### 三、对称面和非手性分子

对称面 (planes of symmetry) 就是指能将分子结构剖成互为实物与镜像的面。如通过圆球心的面；将长方形盒子分成各一半的面都是对称面。有对称面的分子与它的镜像能重合，为非手性分子 (achiral molecule)。例如，乙醇分子，它有一个沿着羟基、甲基和通过中心碳原子的对称面 (图 5-3)，此对称面将乙醇分子剖成两半，这两半是互为重叠的镜像。所以，乙醇是非手性分子。



●图 5-3 乙醇分子的对称面

### 四、判断对映体的方法

归结起来有三种方法可以用来判断一个化合物分子是否存在对映体。

第一，最直接的方法是建造一个分子和它的镜像的模型。如果两者不能重合，存在对映体。反之，没有对映体。

第二，寻找对称面。有对称面的分子，为非手性分子，没有对映体。

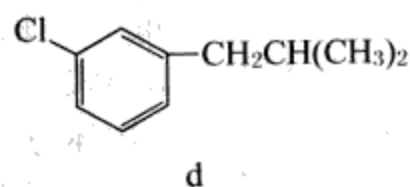
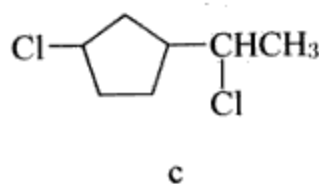
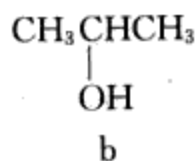
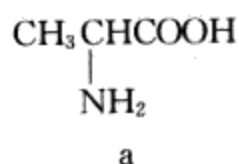
第三，最简单的方法是寻找手性碳原子 (或手性中心)。如果一个分子有一个手性碳原子，必定有一对对映体。

无论你选用哪种方法，答案应该是相同的。对于使用第三种方法，在此还要再提醒一



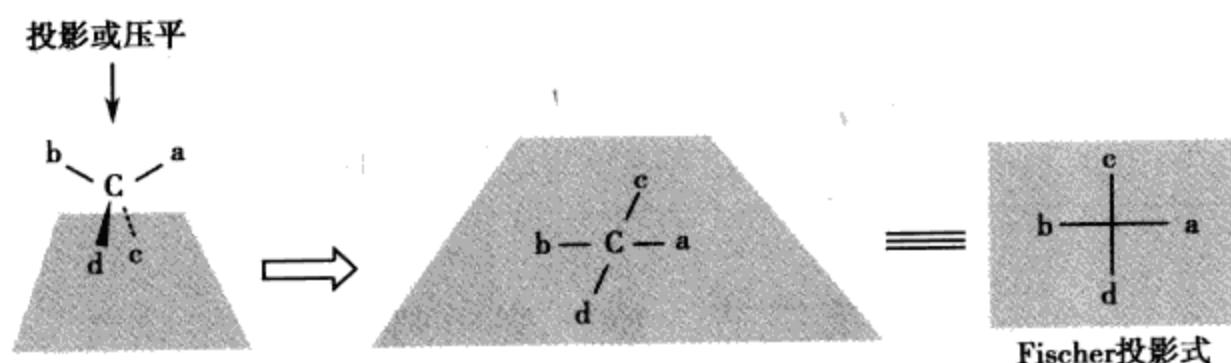
点：含有两个或两个以上的手性碳原子的化合物有例外情况（见第五节内消旋化合物）。

问题 5-1 请用星号“\*”标出下列化合物中的手性碳，若无手性碳，请标明。



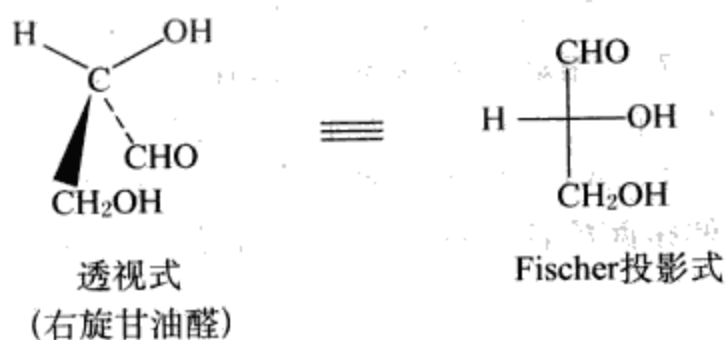
## 第二节 费歇尔投影式

书写化合物分子的立体结构式费力费时。1891 年，德国化学家费歇尔（Fischer）提出了显示连接手性碳原子的四个基团空间排列的一种简便方法。它是基于将一个分子的立体结构投影到一个平面上。后来人们将此平面书写方式称为费歇尔投影式（Fischer projections）。现将其含义图示如图 5-4：



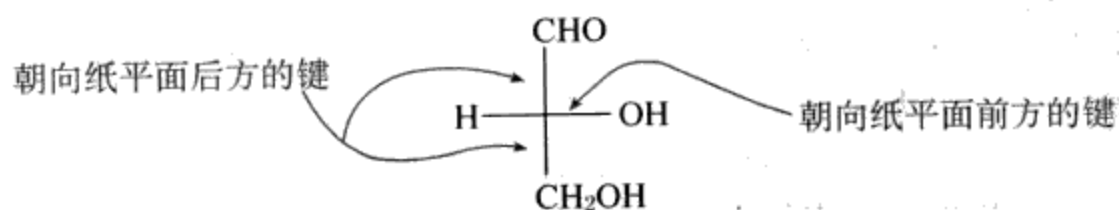
● 图 5-4 Fischer 投影式示意图

例如，将透视式右旋甘油醛转换成其 Fischer 投影式：



使用 Fischer 投影式显示一个立体结构式，书写方便、快捷，但必须记住下列要点：

- (1) 水平线和垂直线的交叉点代表手性碳，位于纸平面上。
- (2) 连于手性碳上的竖键，代表朝向纸平面后方的键；连于手性碳上的横键，代表朝向纸面前方的键。



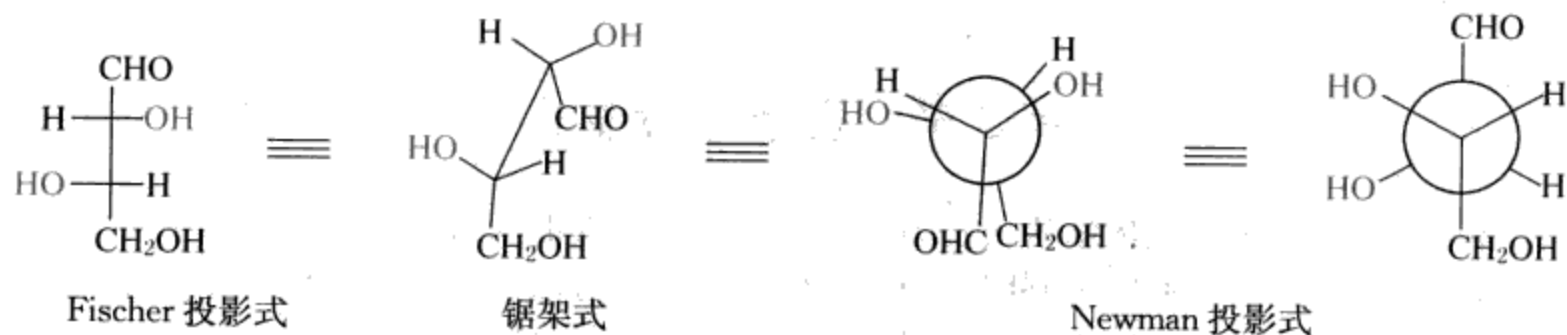
- (3) Fischer 投影式只能在纸平面上旋转  $180^\circ$ ，或其整数倍，构型保持不变。不允许



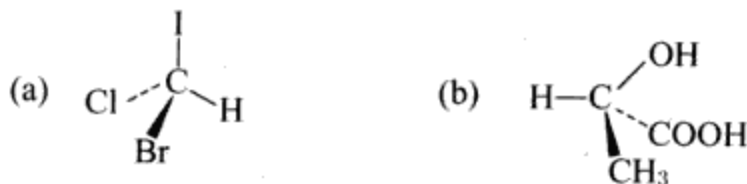


离开纸平面旋转，否则就会导致改变原分子的构型。

Fischer 投影式用于表示含有一个手性碳的化合物的立体异构体是很合适的，但对于表示含两个或两个以上手性碳原子的化合物，就有点美中不足了。因为 Fischer 投影式显示的立体结构全是重叠式构象，不符合分子的真实形象。在这一点上，第二章学习的 Newman 投影式和锯架式又有它的优势之处。当然，每一种表示立体结构的方法，都各有千秋。同一个立体异构体可以用几种不同的方法表示它的立体结构。例如 2,3,4-三羟基丁醛的一个立体异构体可以用下列三种方法表示：



问题 5-2 将下列两个透视式 (a) 和 (b) 转换成 Fischer 投影式



### 第三节 旋 光 性

#### 一、偏振光和旋光性

普通光的光波振动的方向与前进的方向垂直，而且是在无数个垂直于光传播方向的平面内振动。当普通光通过一个尼科尔 (Nicol) 棱镜时，只有振动方向与棱镜晶轴平行的光才能通过。这种只在一个平面上振动的光称为平面偏振光 (plane-polarized light)，简称偏振光，如图 5-5 所示。偏振光的振动平面习惯称为偏振面。

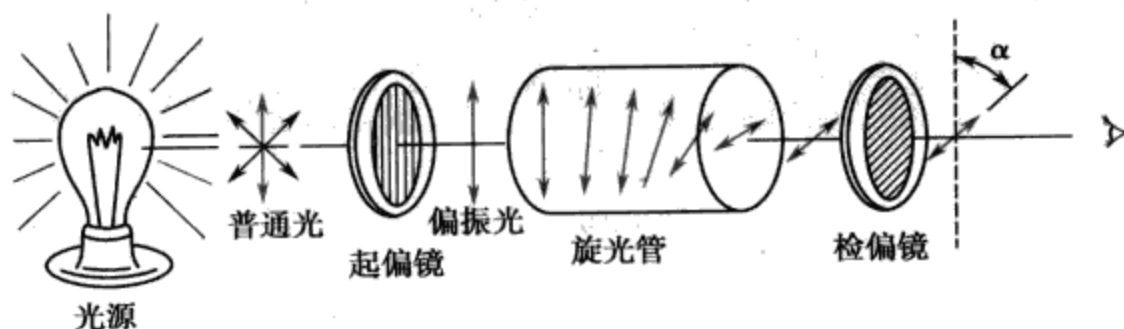
当偏振光通过包含单一对映体的溶液，偏振光的偏振面就会向右或向左旋转一定的角度。化合物能使偏振光的偏振面旋转的性能称为旋光性 (optical activity)。单一对映体都具有旋光性。

#### 二、旋光度与比旋光度

##### (一) 旋光度

怎样测定化合物旋光性呢？在实际工作中通常用旋光仪测定化合物的旋光性。图 5-5 为一般旋光仪的简图。它是由一个光源和两个棱镜组成的。在两个棱镜中间有一个盛放样品的旋光管。图中  $\alpha$  表示旋转的角度；右端的虚线“ $\vdots$ ”表示旋转前偏振光的振动方向，实线表示旋转后偏振光的振动方向。

第一个棱镜是固定的，叫起偏镜。它的功能是把光源投射来的光变为平面偏振光。第二棱镜可以旋转，叫检偏镜。它的作用是测定被测物质旋转偏振光的偏振面的角度。当测定旋光性物质时，可将被测物质配成溶液（若是液体化合物，可以直接用纯样品）装在旋



● 图 5-5 旋光仪的简图

光管里至满。

若被测物质无旋光性，则平面偏振光通过旋光管后，偏振光的偏振面不被旋转，它可以直接通过检偏镜（检偏镜棱轴是与起偏镜棱轴相平行），视场光亮度不会改变；如果被测物质具有旋光性，平面偏振光通过旋光管后，偏振光的偏振面就会被旋转（向右或向左）一个角度（如图 5-5 所示  $\alpha$  角），这时的偏振光就不能通过与起偏镜棱轴相平行的检偏镜，此时视场变暗。只有检偏镜也旋转（向右或向左）相同的角度，旋转了的平面偏振光才能完全通过，视场恢复原来的亮度。观察检偏镜上携带的刻度盘所旋转的角度，即为该旋光性物质的旋光度。

偏振光的偏振面被旋光性化合物所旋转的角度称为旋光度（optical rotation）。用  $\alpha$  表示。偏振面被旋转的方向有左旋（逆时针）和右旋（顺时针）的区别。用符号“+”表示右旋，“-”表示左旋。例如：(+)-2-丁醇表示它向右旋转偏振面。(-)-2-丁醇表示它向左旋转偏振面。所有的旋光性化合物，不是右旋的，就是左旋的。（+）和（-）仅表示旋光方向不同，与旋光度数值的大小无关。

测定化合物的旋光度，除了使用前面介绍的普通旋光仪外，还有自动旋光仪，可直接显示被测化合物的旋光度和旋光方向——“+”或“-”。它的基本原理和普通旋光仪类同。目前在科学研究中已经广泛使用。

## （二）比旋光度

就某一化合物来说，实验中所观察到的旋光度并不是恒定值，因为旋光度与溶液的浓度成正比，在给定的浓度下，还与旋光管的长度成正比，另外，测定时的温度，光源波长以及使用的溶剂等都影响旋光度值的大小。

为了使化合物的旋光度成为特征物理常数，用 1dm 长的旋光管，待测物质的浓度为  $1\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ，用波长为 589nm ( $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ ) 的钠光 (D-线) 作光源，测得的旋光度，称为比旋光度 (specific rotation)，用符号  $[\alpha]_D^t$  表示之。在实际工作中，常常用不同长度的旋光管盛放待测物质和不同浓度的样品，测定旋光度。然后按下列公式计算得到的比旋光度。

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{l \times C}$$

式中：t 测定时的温度 (°C)；

D 旋光仪使用的光源 (波长 589nm)；

$\alpha$  实验观察的旋光值 (度)；

l 旋光管的长度 (dm)；

C 溶液的浓度 ( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ，纯液体用密度  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )。

比旋光度像物质的熔点、沸点或折射率等物理常数一样，也是化合物的一种物理常数。一对对映体，除比旋光度值相等，符号相反（即旋光方向相反）外，其他物理性质相同。如表 5-1 所示：



表 5-1 2-丁醇的一对对映体的一些物理性质

	(+)-2-丁醇	(-)-2-丁醇
沸点 (°C)	99.5	99.5
密度 ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	0.8080	0.8080
比旋光度	+13.9°	-13.9°

比旋光度对于鉴定未知旋光性化合物的旋光方向和旋光能力的大小以及确证已知旋光性化合物的纯度是非常有用。因此,掌握比旋光度的表示方法及其含义是十分重要的。例如,在理化手册上查得海洛因 (heroin) 的比旋光度值为  $[\alpha]_{\text{D}}^{15} = -166$  (甲醇)。这表示海洛因是具有旋光性的化合物,它是左旋的,以甲醇作溶剂,在 15°C,用偏振的钠光 D-线作光源,测得的比旋光度为左旋 166°。

例题:将胆固醇样品 260mg 溶于 5mL 氯仿中,然后将其装满 5cm 长的旋光管,在 20°C 测得旋光度为 -2.5°,计算胆固醇的比旋光度:

$$\text{解: } [\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{\alpha}{l \times C} = \frac{-2.5^\circ}{0.26\text{g}/5\text{mL} \times 0.5\text{dm}} = -96^\circ$$

答:胆固醇的比旋光度为 -96° (氯仿)。

在科学文献中报道一个旋光性化合物的比旋光度值,一般总在  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  值之后,在括号内标出实验中测定旋光度时使用的溶剂和溶液的浓度 (以小写 c 表示百分浓度)。例如:地尔硫草 (一种心血管药),  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} + 98.3^\circ$  (c 1,  $\text{CH}_3\text{OH}$ )。这表示地尔硫草的比旋光度为右旋 98.3°,测定时的温度为 20°C,使用钠光 D-线作光源,溶剂为甲醇,溶液浓度为 1%。

## 第四节 外消旋体

一对对映体的等量混合物称为外消旋体 (racemate)。外消旋体无旋光性。例如,人们知道的第一个旋光性化合物—乳酸,它的旋光性现象有三种不同的情况:从肌肉组织中分离出的乳酸为右旋乳酸;由左旋乳酸杆菌使葡萄糖发酵而产生的乳酸为左旋乳酸;由一般化学反应合成的乳酸 (如丙酮酸经还原反应得到的乳酸) 为外消旋体,不具有旋光性。

为什么外消旋体无旋光性呢? 因为一对对映体对光的影响是比旋光度值相等,旋光方向相反。因此,从微观分子考虑,当光照射到每一个分子时,一对对映体正好抵消了每一个对映体对光产生的影响作用。

外消旋体通常用符号 “±” 表示 (以前的教科书也有用 “dl” 表示)。它的物理性与纯的单一对映体有一些不同。它不具有旋光性,熔点、密度和溶解度等常有差异。但沸点与纯对映体相同。乳酸的三种立体异构体的一些物理性质见表 5-2。

表 5-2 乳酸的一些物理常数

名称	熔点/°C	$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$	pK <sub>a</sub>	溶解度/ $\text{g} \cdot 100\text{mL}^{-1}$ 水
(+)-乳酸	26	+3.8°	3.76	∞
(-)-乳酸	26	-3.8°	3.76	∞
(±)-乳酸	18	0°	3.76	∞

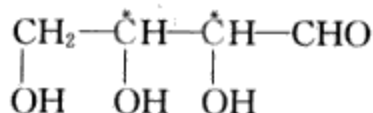


## 第五节 非对映体和内消旋化合物

### 一、非对映体

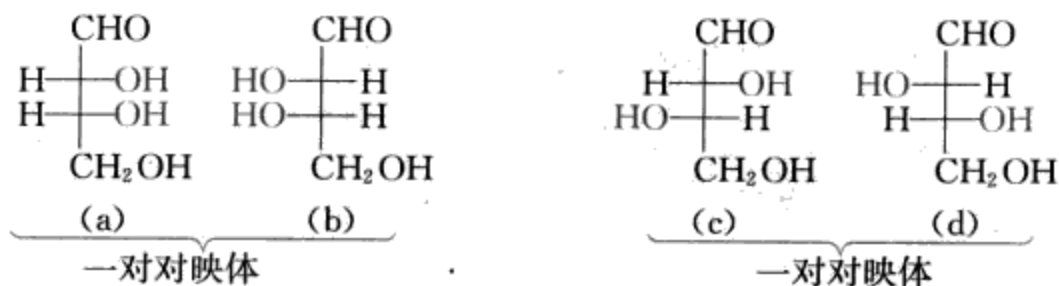
已经知道含有一个手性碳原子的化合物存在着两个立体异构体（一对对映体）。含有两个或两个以上手性碳原子的化合物存在几个立体异构体呢？答案：有两个以上立体异构体，其最大数目是  $2^n$  个（ $n$  代表分子中的手性碳原子数）。

让我们看一个实例：下列是 2, 3, 4-三羟基丁醛的结构式，分子中含有 2 个手性碳（ $\text{C}^*$ ），而且是 2 个不相同的手性碳，即两个手性碳“ $\text{C}^*$ ”分别所连的四个基团不完全对应相同。这种结构特征的化合物存在四个立体异构体（ $2^n = 2^2$ ）。



2, 3, 4-三羟基丁醛

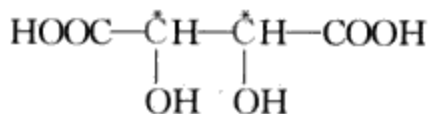
下面是 2, 3, 4-三羟基丁醛的四种立体异构体（均为 Fischer 投影式）：



(a) 和 (b) 互为对映体；同样 (c) 和 (d) 也是互为对映体。也就是说有两对对映体。那么化合物 (a) 与 (c) 之间，以及 (a) 与 (d) 之间是什么关系呢？(a) 与 (c) 是彼此不成镜像关系的立体异构体，称为非对映体 (diastereomers)，同样，(a) 与 (d) 彼此也互为非对映体。彼此不成镜像关系的立体异构体互为非对映体。因此，(b) 与 (c) 之间、以及 (b) 与 (d) 之间也都是非对映体关系。非对映体具有不同的物理性质。例如，沸点、溶解度等都不相同。

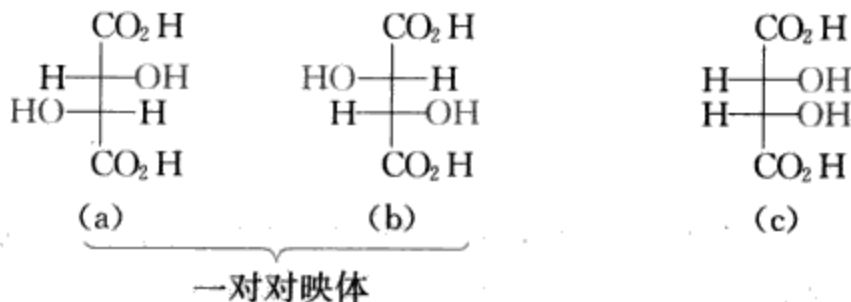
### 二、内消旋化合物

下列是酒石酸的结构式，分子中含有 2 个相同的手性碳（ $\text{C}^*$ ），即两个  $\text{C}^*$  分别所连的四个基团完全对应相同。这种结构特征的化合物存在几个立体异构体？有几对对映体？



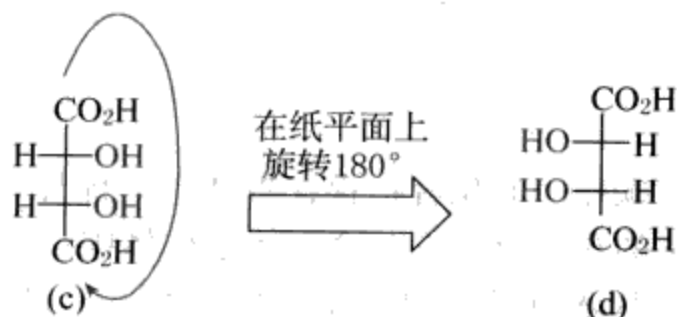
酒石酸

如果按照  $2^n$  规则，酒石酸应有四个立体异构体，其中应有两对对映体。但实际上酒石酸只有三个立体异构体，只有一对对映体。这是为什么呢？看看下面三个立体异构体之间的关系就清楚了。

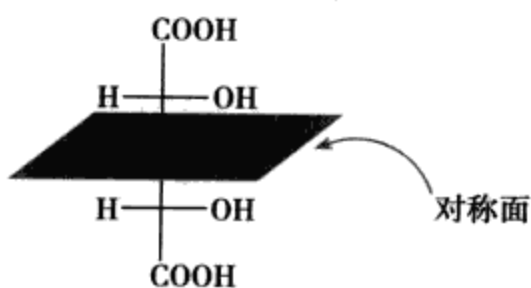




(a) 和 (b) 是一对对映体。(a) 与 (c) 是非对映体, (b) 与 (c) 也是非对映体。(c) 为什么没有对映体? 如果将 c 在纸平面上旋转  $180^\circ$  得到“(d)”。



虽然 (d) 与 (c) 是镜像与实物关系, 但两者能重叠。因此 (c) 与 (d) 不是对映体, 是相同化合物。像 (c) 这种结构的分子称为内消旋化合物 (meso compound)。尽管其分子内有两个手性碳, 但整体分子是非手性的。因此, 内消旋化合物不具有旋光性。



●图 5-6 内消旋酒石酸

有一个简便的方法可以辨认内消旋化合物, 就是分子中有对称面。图 5-6 显示了内消旋酒石酸 (meso-tartaric acid) 分子中有一个对称面。对称面的上半部分是下半部分的镜像。因此, 分子的上下两部分对偏振光的影响相互抵消, 导致整体分子不具有旋光性。表 5-3 为酒石酸的几种立体异构体的一些物理性质。

表 5-3 酒石酸立体异构体的物理性质

化合物	熔点 ( $^\circ\text{C}$ )	溶解度/( $\text{g} \cdot 100\text{mL}^{-1}$ 水)	$[\alpha]_D^{20}$
(-)-酒石酸	170	139.0	$-12^\circ$
(+)-酒石酸	170	139.0	$+12^\circ$
内消旋酒石酸	140	125.0	$0^\circ$
(±)-酒石酸	206	20.0	$0^\circ$

问题 5-3 将 (-)、(+) 和内消旋酒石酸三者等量的混合物进行分步结晶, 可得到两部分均无旋光性的结晶。哪两部分?

## 第六节 构型标记法

构型 (configuration) 是指一个立体异构体分子中的原子或基团在空间的排列方式。对映异构和顺反异构都属于构型异构。不过两者略有差异: 一般对映体的构型是指手性碳 (或手性中心) 所连的四个不同原子或基团在空间的不同排列。顺反异构体的构型是指分子中某些共价键的旋转受阻 (如, 双键或碳环的存在) 而导致分子中的原子或原子团在空间的不同排列。顺反异构体构型的命名已在第二、第三章学习了。这儿只介绍对映体的两种构型标记方法。

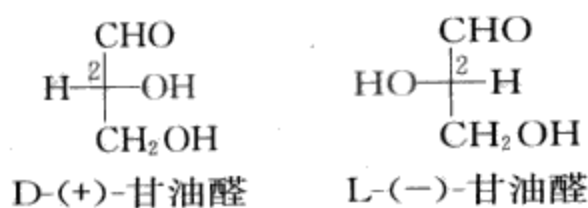
### 一、D/L 构型标记法

通常一个化合物的绝对构型是指键合在手性中心上的四个原子或基团在空间的真实排列。1951 年前, 人们还无法确定化合物的绝对构型。费歇尔 (Fischer) 人为地选定 (+)-甘油

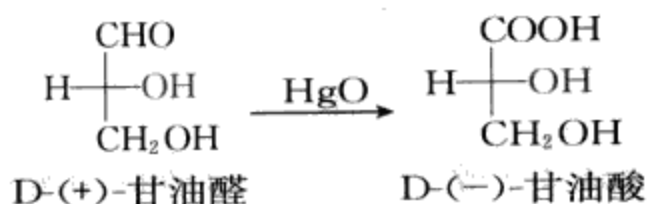




醛为标准物,并规定在 Fischer 投影式中,其碳链处于竖直方向,醛基在碳链上端, $C_2$  上的羟基( $-OH$ )处于右侧的为 D-构型,羟基( $-OH$ )处于左侧的为 L-构型。



以甘油醛 (glyceraldehyde) 为标准物,通过合适的化学反应转化成其他旋光性化合物,只要在反应过程中,不断裂与手性碳直接相连的化学键,所得的化合物的构型与原甘油醛的构型相同。例如:



D-(+)-甘油醛与氧化汞( $\text{HgO}$ )反应,醛基被氧化成羧基( $-\text{COOH}$ ),生成甘油酸。由于与手性碳( $C_2$ )直接相连的键没有发生断裂,因此甘油酸的构型应与 D-甘油醛相同,也是 D 构型。但甘油酸的旋光方向却为左旋。这一事实说明化合物的构型与旋光方向没有直接的对应关系。化合物的旋光方向是通过旋光仪测定的。

1951 年,拜捷沃特 (J. M. Bijvoet) 用 X-衍射技术测定了 (+)-酒石酸铷钾盐的绝对构型之后,证实了原来人为规定的 D-(+)-甘油醛的构型刚巧就是它的真实构型。当然以甘油醛为标准物所确定的其他化合物的构型,自然也是绝对构型了。

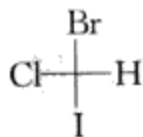
D/L 标记法的使用有一定的局限性,一般只适用与甘油醛结构类似的化合物。目前,一般用于糖类和氨基酸的构型命名(见第十五章和第十七章)。

## 二、R/S 构型标记法

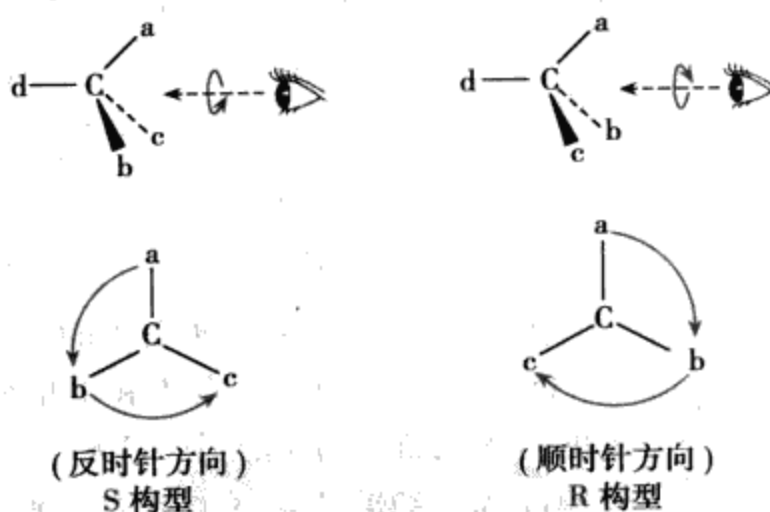
1979 年 IUPAC 建议采用 R/S 构型标记。其方法如下:

首先按次序规则(见第三章)确定与手性碳相连的四个原子或基团的优先次序(或称为“大小”次序);再将手性碳上的四个原子或基团中最“小”的一个(多数是氢原子)置于远离自己的视线方向,然后依据朝向视线方向的三个基团的优先次序(由高优先到低优先,也可视为由“大”到“小”),观察在空间的排列方式:顺时针排列为 R 构型;反时针方向为 S 构型。见图 5-7(此图中设定:与手性碳相连的四个原子或基团为 a、b、c、d,其优先次序是  $a > b > c > d$ ,即看作 a 最大,d 是远离视线的最小基团)。

例题 1: 命名下列氯溴碘甲烷(为 Fischer 投影式)的构型。



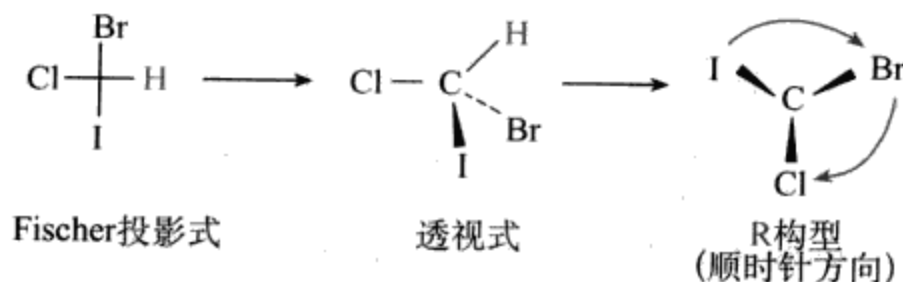
解: 根据次序规则,可知在氯溴碘甲烷中,连接在手性碳上的四个原子的优先次序是  $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{H}$  (原子序数由大到小的顺序)。依据 Fischer 投影式的投影规则,将氯溴碘甲烷的 Fischer 投影式转换成透视式,然后在空间转动透视式,使最小原子(H)处于远



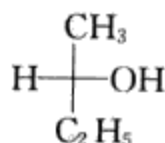
● 图 5-7 R/S 标记方法示意图



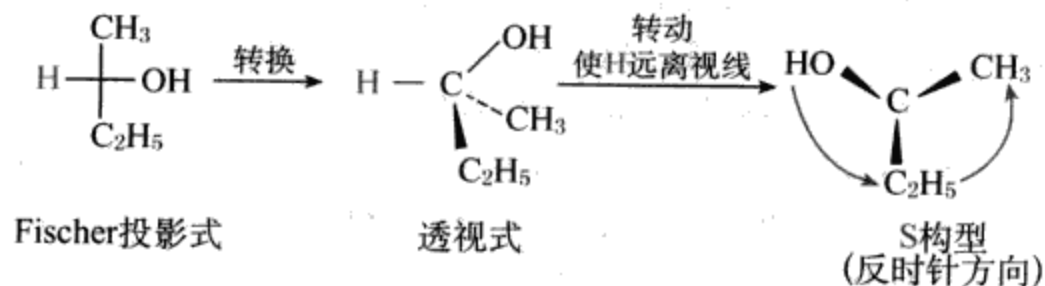
离自己的视线方向（即处在手性碳后方，直视是看不见的），依据朝向视线方向的三个原子的优先次序（ $I \rightarrow Br \rightarrow Cl$ ）确定  $I$ 、 $Br$ 、 $Cl$  的空间排列为顺时针排列，为  $R$  构型。



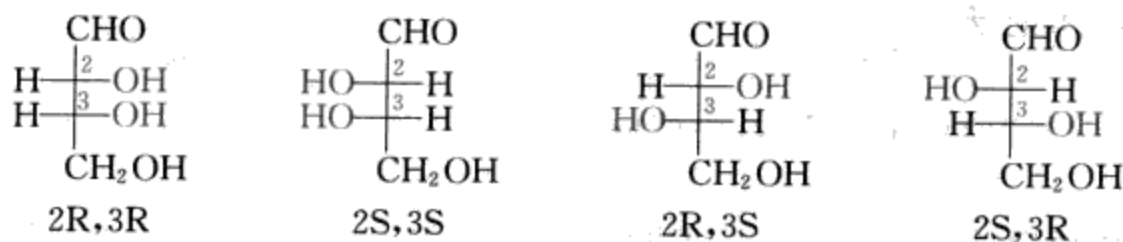
例题 2：命名下列 2-丁醇的构型：



解：根据次序法则，可知在上述 2-丁醇的分子中，与手性碳相连的四个基团的优先次序是： $\text{OH} > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{H}$ 。按照例题 1 的类同步骤和方法，依据朝向视线方向的三个基团的优先次序（ $-\text{OH} \rightarrow -\text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow -\text{CH}_3$ ），确定其三者的空间排列为反时针方向，构型为  $S$ 。



对于标记含有两个或两个以上手性碳分子的构型，同样可以按照前述的方法分别确定每一个手性碳的构型。唯一需要注意的一点，是要按照命名编号原则标出每个手性碳的编号。例如：2,3-二羟基丁醛的四个立体异构体分子都有 2 个手性碳，各自的分子构型显示如下：



另外，介绍一种简便实用的“手势法”：用手臂代表与手性碳相连的最小基团（通常为  $\text{H}$  原子）；用拇指、食指和中指分别指向与手性碳相连的其余三个基团，记住其各自代表的基团名称和优先次序（“大小”次序）；然后将三个手指转向正对着自己的视线方向，按照高优先到低优先（由“大”到“小”）的次序，观察所代表的三个基团的排列次序。顺时针排列为  $R$  构型；反时针为  $S$  构型。

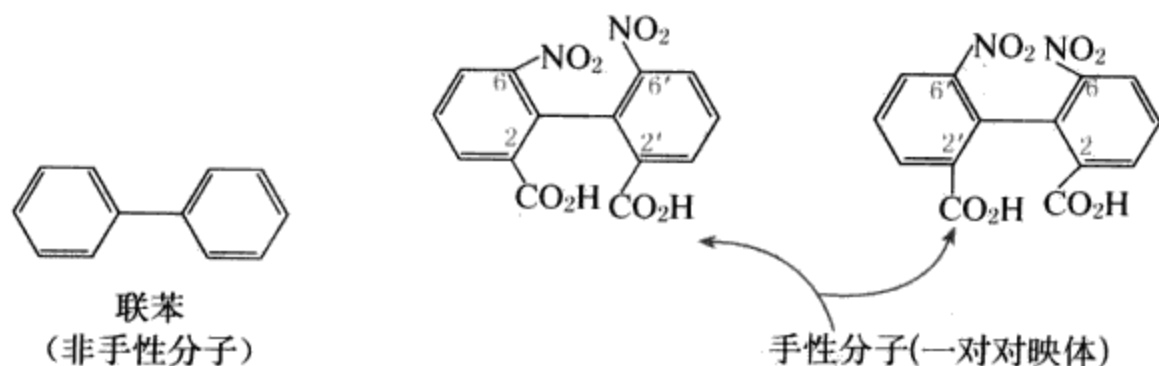
“手势法”适用于直接从 Fischer 投影式标记手性碳的构型。但须注意一点：当与手性碳相连的最小基团（一般为  $\text{H}$  原子）处于竖键时，手指不需“转向”，直接观察所指向的三个基团的排列顺序，就能确定手性碳的构型。

## 第七节 无手性碳原子的对映体

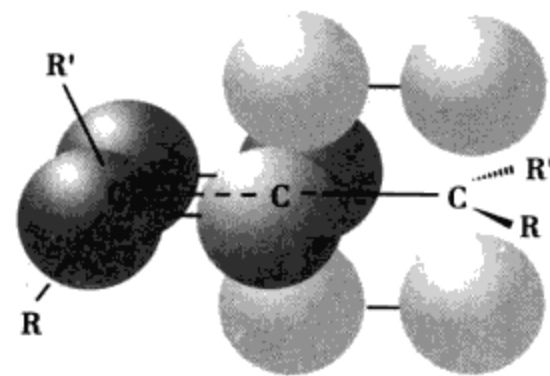
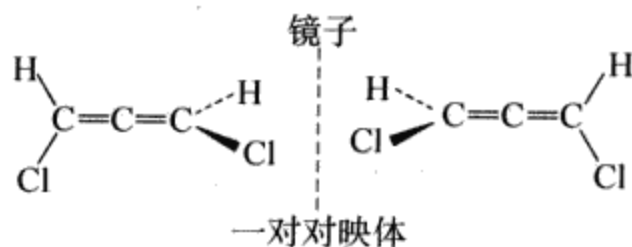
大多数具有旋光性的化合物分子都存在手性碳原子。但还有一些化合物不含有手性碳原子，就整个分子而言却包含了手性因素，使其与它的镜像不能重合，导致产生一对对映体。这类分子也是手性分子。下面列举两类实例：



一类是联苯型：联苯化合物分子中两个苯环是在同一平面上，为非手性分子。但当联苯分子中每个苯环的两个邻位氢原子被不同的较大的基团取代（如 $-\text{CO}_2\text{H}$ ， $-\text{NO}_2$ 等）。两个苯环若继续处于同一个平面上，取代基空间位阻太大。只有两个苯环处于互相垂直的位置，才能排除这种空间位阻，形成一种稳定的分子构象。这种稳定的分子构象包含了手性因素，产生互不重合的镜像异构体（对映体），因此分子具有手性。如6,6'-二硝基-2,2'-联苯二甲酸就是一对已经分离出的对映体。



另一类是丙二烯类化合物，此类化合物 ( $>\text{C}=\text{C}=\text{C}<$ ) 的结构特点是与中心碳原子 ( $sp$  杂化) 相连的两个  $\pi$  键所处的平面彼此相互垂直 (图 5-8)。当双键两端的碳原子各连有两个不同的取代基时，就产生了手性因素，存在着对映体。例如，下面的 1,3-二氯丙二烯就是此种类型的化合物，存在一对对映体。

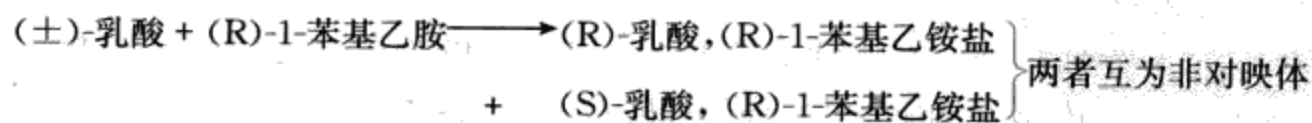


●图 5-8 丙二烯型电子云图

## 第八节 外消旋体的拆分

立体异构体倘若是非对映体关系，可以通过分步结晶或者蒸馏的方法分离，因为非对映体具有不同的物理性质。但是，外消体就不能用这种方法分离，由于外消体是一对对映体的等量混合物。对映体之间除了比旋光度值相等，旋光方向相反外，其他物理性质（如溶解度、沸点等）和化学性质都相同。目前，最常用的拆分外消体的化学方法是先将对映体转变成非对映体，然后利用两者溶解度或沸点等物理性质的不同，设法分离。

通常利用酸碱中和反应，将对映体转化成非对映体。如果要拆分的外消体是一种酸，就用光学纯的碱（即单一对映体的碱）处理，形成的盐就是非对映体。例如：



上述反应形成的两种产物不呈镜像关系，因为两者碱的结构部分均相同，都是 R 构型。因此两种产物彼此是非对映体。非对映体的盐，基于溶解度的不同，就可以用分步结晶的方法分开。一旦非对映体被分开，纯对映体就可以通过简单化学反应再生：



如果要拆分的外消旋体是一种碱，通常就采用光学纯的酸（如，酒石酸）与外消旋体

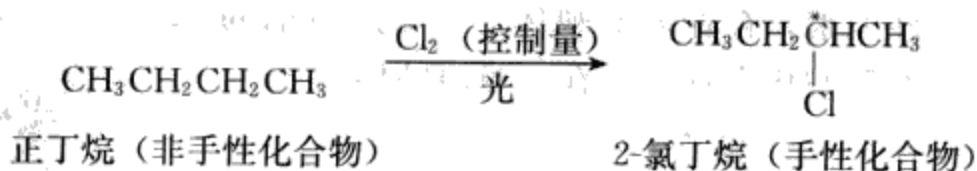
的碱反应。若要拆分的外消旋体既不是酸又不是碱，可以设法将化合物接上一个羧基，然后再进行拆分。

## 第九节 手性分子的来源和生物作用

### 一、手性分子的来源

在人体和生物体内存在着许多手性化合物，而且几乎都是以单一的对映体存在。其中最为人们熟知的是由活细胞产生的生物催化剂——酶（enzyme）。所有的酶分子都具有许多手性中心。例如，糜蛋白酶（Chymotrypsin）含有 251 个手性中心，理论上应有  $2^{251}$  个立体异构体。但实际上，在机体中只存在其中的一种单一对映体。机体细胞中几乎每种反应都需要酶催化。被酶催化而反应的化合物，称为底物（substrate），大多数底物也都是手性化合物，并且也是以单一的对映体存在。

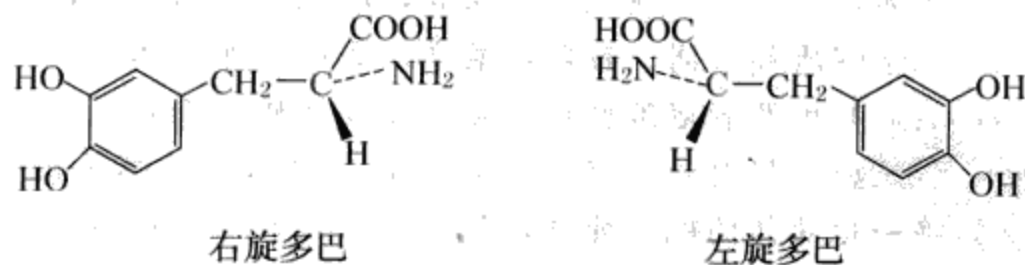
另外，还有许多手性化合物是通过化学合成得到的，非手性分子通过化学反应也可转化成为手性分子。例如，正丁烷在控制反应条件下氯化，可以得到一种较主要的取代产物——2-氯丁烷，其分子中包含一个手性碳原子（C），属于手性化合物。



一般化学反应得到的手性化合物，通常是外消旋体，无旋光性。当然，通过立体选择性有机反应也能直接得到旋光性化合物，这儿不作赘述。

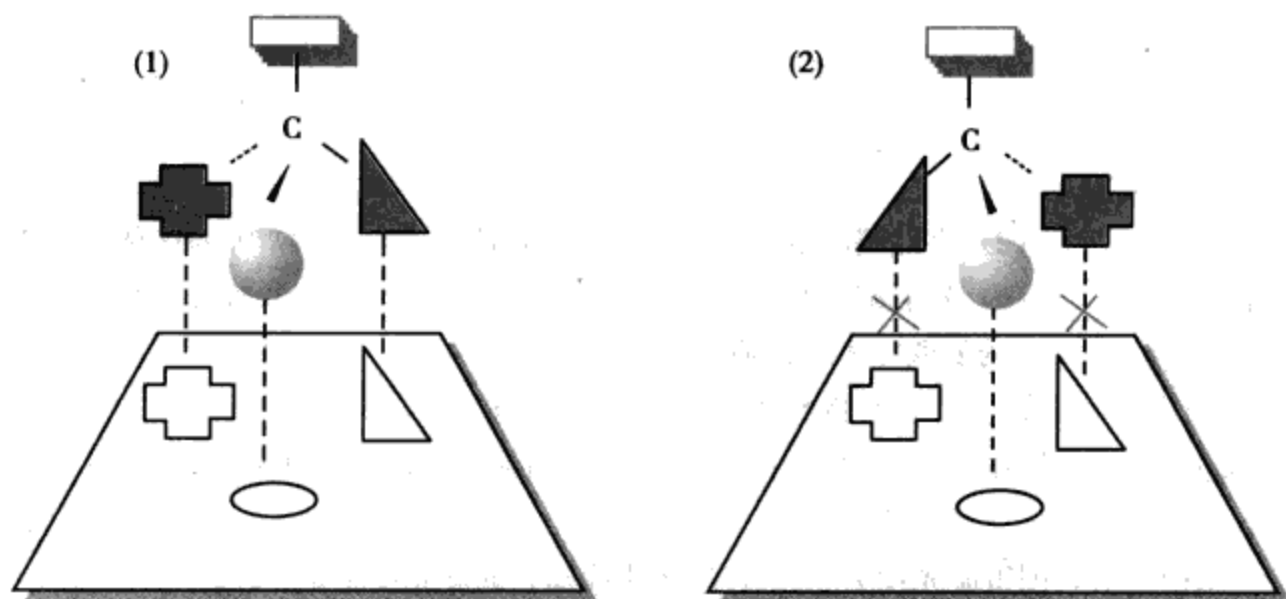
### 二、手性分子的生物作用

一对对映体，构型上的微小差异，在生理活性上往往会产生截然不同的作用。例如，多巴（dopa），它的化学名为 2-氨基-3-(3',4'-二羟基苯基)丙酸，分子中有一个手性碳，因此存在一对对映体——右旋多巴和左旋多巴。左旋多巴被广泛使用于治疗帕金森病 Parkinson's disease（中枢神经系统的一种慢性病），然而右旋多巴却无此生理作用。



为什么一对对映体之间，在生理活性上会有如此大的差异？化学物质引起或改变细胞的反应，一般是通过作用于细胞的专一特定部位，在细胞上的这些特定部位称为受体靶位（target site）。受体大多为蛋白质，当然是手性物。不同受体具有不同的立体构型和构象。一个手性分子的立体结构只有与特定的受体的立体结构有互补关系，其活性部位才能适合进入受体的靶位，产生应有的生理作用。一对对映体只有其中的一个单一的对映体适合进入一个特定受体靶位，产生生理效应。

图 5-9 显示一对对映体（1）和（2）分别与相同受体（两个梯形图代表相同受体）之间的结合情况。其中对映体（1）与此受体的结构有互补关系，能与受体结合。对映体（2）与此受体的结构无互补关系，不能与其结合。



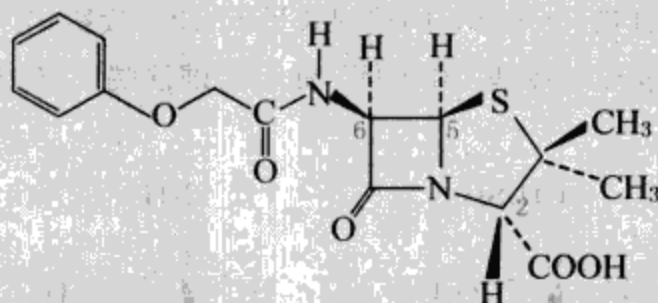
●图 5-9 一对对映体与同一种受体之间的结合情况

## 自读材料

### 手性药

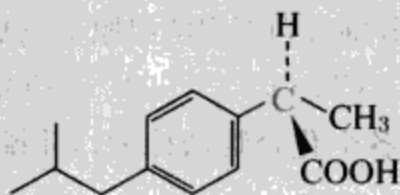
临床使用的药物取之许多来源，其中一部分是直接来自植物或细菌中分离得到的；另一部分是天然物经过化学修饰而形成的药物；还有一部分完全是在实验室通过化学合成而得到的。

直接来源于天然的药物或者天然化合物经过化学修饰而形成的药物，通常是手性的，一般是单一对映体，不是外消旋体。例如，青霉素 V 就是从青霉菌中分离得到的广谱抗生素。它具有 2S, 5R, 6R 构型。它的对映体不存在于天然中，但能在实验室制备，其基本无生物活性。



青霉素 V (2S, 5R, 6R 构型)

完全由化学合成的药物与天然药物相比，则大不相同，一般不是非手性的，就是外消旋体。例如，布洛芬 (ibuprofen, 化学名为对异丁基- $\alpha$ -苯丙酸) 是一种合成药，临床用于抗炎、抗风湿和解热镇痛。其含有一个手性碳，但只有 S-对映体具有抗炎和止痛的功效。R-对映体无活性。



S-布洛芬

布洛芬是有活性的 S-对映体和无活性的 R-对映体的外消旋体。在外消旋体中，无活性的 R-布洛芬的存在，不仅导致在用药剂量上要比单一的 S-布洛芬增加一倍，而且还有可能产生副作用。

随着不对称合成方法的发展和拆分技术的提高，高效的手性药 (chiral drugs) 势必会越来越多。





## 习 题

5-4 解释下列概念:

- (1) 手性分子 (2) 手性碳原子 (3) 对映体 (4) 非对映体  
(5) 内消旋化合物 (6) 外消旋体 (7) 旋光性 (8) 旋光性化合物

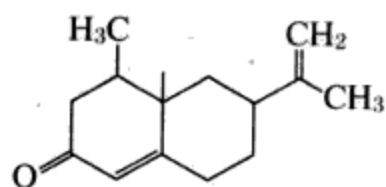
5-5 (+)-丙氨酸和 (-)-丙氨酸在下述性质有哪些异同点?

- (1) 熔点 (2) 密度 (3) 折光率 (4) 旋光性 (5) 水中溶解度

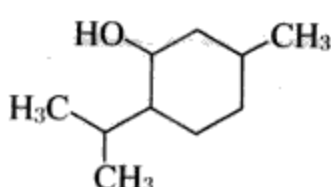
5-6 500mg 可的松溶解在 100mL 乙醇中, 注满 25cm 的旋光管, 测得的旋光度为  $+2.16^\circ$ 。计算可的松的比旋光度。

5-7 若一蔗糖溶液, 测得旋光度为  $+90^\circ$ , 怎么能确知它的旋光度不是  $-270^\circ$ ?

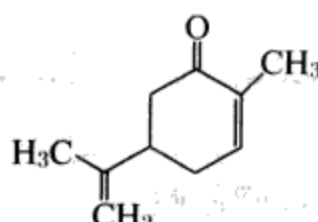
5-8 下列化合物, 各有几个手性碳原子?



(1)

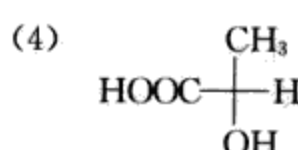
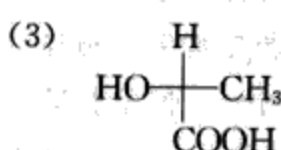
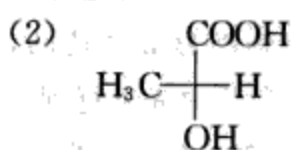
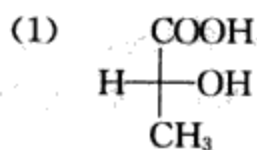


(2)

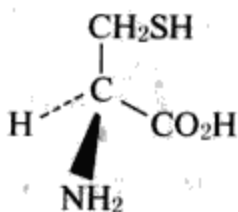


(3)

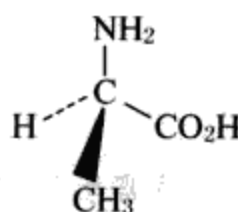
5-9 下面是乳酸的 4 个 Fischer 投影式, 指出互为相同的构型者。



5-10 分别转换下列两个化合物 (a 和 b) 的透视式呈 Fischer 投影式。(a) 和 (b) 均能写出数个正确的 Fischer 投影式, 本题只要求写出羧基 “ $\text{CO}_2\text{H}$ ” 处于竖键顶端, “ $\text{CH}_2\text{SH}$ ” 和 “ $\text{CH}_3$ ” 处于竖键底端的 Fischer 投影式。



(a)



(b)

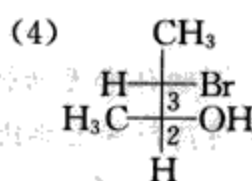
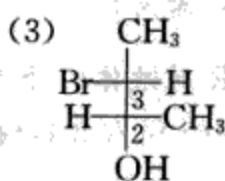
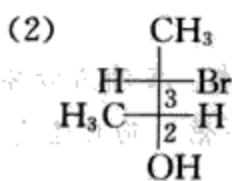
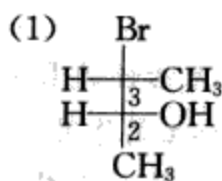
5-11 下列化合物中, 哪些存在内消旋化合物?

- (1) 2,3-二溴丁烷 (2) 2,3-二溴戊烷 (3) 2,4-二溴戊烷

5-12 根据次序规则 (见第三章), 分别排列下列两组原子或基团的优先次序 (由高优先到低优先):

- (1)  $-\text{H}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (2)  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CHO}$

5-13 用 R, S 构型命名法命名下列各个化合物的构型; 并说明哪对是互为对映体? 哪对互为非对映体?



(吕以仙)

烃分子中的一个或多个氢原子被卤素原子取代后生成的化合物 R-X 称为卤代烃 (halohydrocarbon)。卤代烃中至少含有一个碳卤键, 卤代烃的官能团为卤原子。

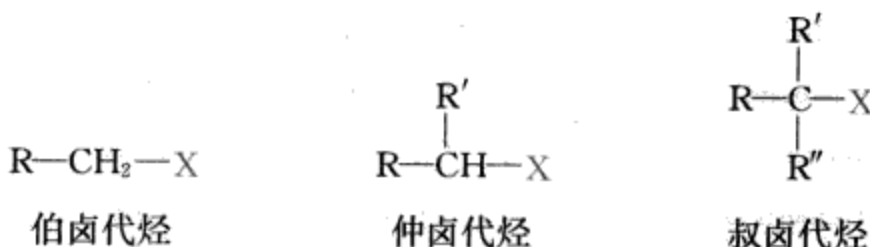
天然卤代烃不多, 大多数卤代烃为合成产物, 目前商品卤代烃已超过 15000 种。不同卤代烃的化学性质差别很大, 有些卤代烃非常稳定, 可作为溶剂; 而另一些卤代烃非常活泼, 可作为有机合成的原料或试剂。卤代烃中的卤原子可转变为其他官能团, 能用于制备多种化合物。卤代烃 (主要是卤代烷) 的卤原子转变为其他官能团时所发生的反应及其机制在有机化学中地位重要。本章将在介绍卤代烷化学性质的基础上, 进一步讨论亲核取代反应机制和消除反应机制。

## 第一节 分类和命名

按卤原子的不同, 卤代烃分为氟代烃 (R-F)、氯代烃 (R-Cl)、溴代烃 (R-Br)、碘代烃 (R-I); 按分子中卤原子的数目, 卤代烃分为一卤代烃 (如  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) 和多卤代烃 (如  $\text{CHCl}_3$ ); 按烃基的不同, 卤代烃分为卤代烷 (卤原子与饱和碳原子直接相连) 和卤代芳烃 (卤原子与不饱和碳原子直接相连); 根据卤代烃中卤原子与  $\pi$  键的位置, 可将不饱和卤代烃分为乙烯基卤代烃 (下式  $n=0$ )、烯丙基卤代烃 ( $n=1$ ) 和孤立型不饱和卤代烃 ( $n\geq 2$ ):

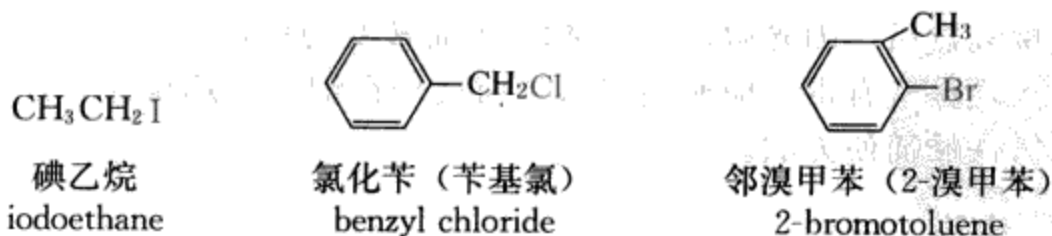


按卤原子连接饱和碳原子类型的不同, 卤代烃分为伯卤代烷、仲卤代烷和叔卤代烷:

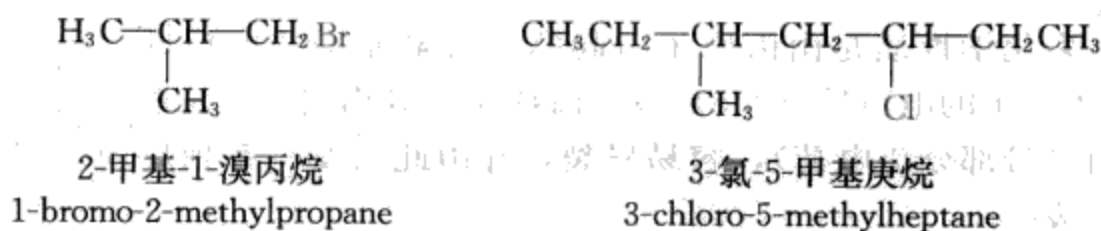


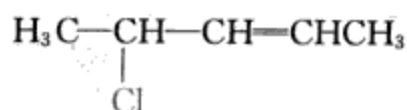
本章主要讨论卤代烷的性质, 阐述不同类型不饱和卤代烃亲核取代反应的差异。

简单卤代烃的名称根据烃基的种类用普通命名法, 在烃的名称前加卤素名。例如:



复杂的卤代烃用系统命名法: 以烃为母体, 卤原子作为取代基, 把连有卤原子的最长碳链作为主链, 按照烷烃或烯烃的命名法编号, 依据“次序规则”按优先基团排列在后的原则, 依次写出取代基的位置和名称, 置于烃的名称之前。





4-氯-2-戊烯  
4-chloro-2-pentene



1-氯-2-丁烯  
1-chloro-2-butene

有些卤代烃用习惯名称。例如：三氯甲烷 ( $\text{CHCl}_3$ ) 习惯称为氯仿，三碘甲烷 ( $\text{CHI}_3$ ) 称为碘仿。

## 第二节 物理性质

许多卤代烃具有强烈的气味。室温下，少数低级卤代烷（如： $\text{CH}_3\text{Cl}$ ）是气体，一卤代烃多为液体，15个碳以上的卤代烷为固体。大多数卤代烃的密度比水大。

卤代烃难溶于水，可与醇、乙酸乙酯、乙醚和烃类等有机溶剂混溶。许多有机物可溶于卤代烃，故氯仿、二氯甲烷、四氯化碳等是常用的有机溶剂。一些卤代烃的物理数据见表 6-1：

表 6-1 常见卤代烃的沸点和密度

名称	英文名	结构式	沸点 ( $^{\circ}\text{C}$ )	密度 ( $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ ), $20^{\circ}\text{C}$
氯甲烷	chloromethane	$\text{CH}_3\text{Cl}$	-24.2	0.936
溴甲烷	bromomethane	$\text{CH}_3\text{Br}$	3.6	1.676
碘甲烷	iodomethane	$\text{CH}_3\text{I}$	42.4	2.279
氯乙烷	chloroethane	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	12.3	0.898
溴乙烷	bromoethane	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	33.4	1.460
氯乙烯	chloroethylene	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	-14	
溴乙烯	bromoethylene	$\text{CH}_2=\text{CHBr}$	15.6	
氯苯	chlorobenzene	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	132	1.106
溴苯	bromobenzene	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	155.5	1.495
二氯甲烷	dichloromethane	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	40	1.336
三氯甲烷	chloroform	$\text{CHCl}_3$	61	1.489
四氯化碳	tetrachloromethane	$\text{CCl}_4$	77	1.595

无色的碘代烷久置后，因光解产生游离的  $\text{I}_2$  而转变为棕色，因此碘代烷应保存在避光的棕色瓶内。卤代烃蒸气有毒，应避免吸入。卤代烃在铜丝上灼烧时，产生绿色火焰，这是鉴定含卤素有机物的简便方法。

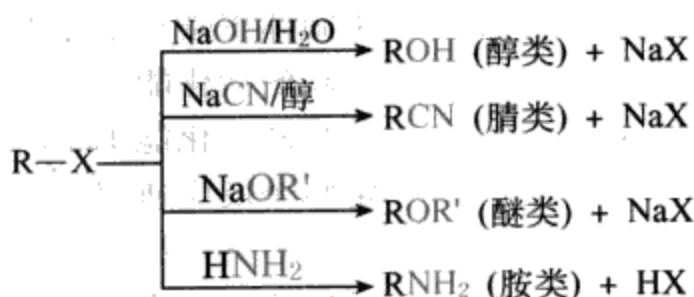
## 第三节 化学性质

### 一、卤代烷的亲核取代反应

卤代烷的许多化学性质是由卤原子引起的。卤素原子的电负性 ( $\text{F } 4.0, \text{Cl } 3.0, \text{Br } 2.9, \text{I } 2.6$ ) 比碳原子的电负性 (2.5) 大，卤代烷的碳卤键  $\text{C}-\text{X}$  键具有极性（碳原子带部分正电荷，卤素带部分负电荷），容易异裂，并由此引发一系列反应。因此，卤代烷的化学性质比较活泼。

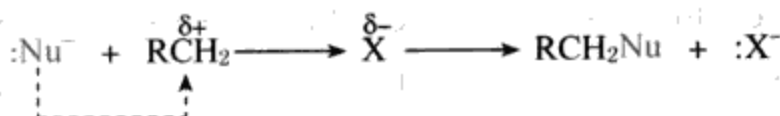


卤代烷 (haloalkane) 能与许多试剂作用, 结果生成分子中的卤原子被其他原子或基团所取代的产物。例如:



卤代烷与氢氧化钠 (钾) 的水溶液共热, 卤原子被羟基取代生成醇。此反应又称卤代烷的水解, 可用于制备醇类。卤代烷与氰化钠 (钾) 在醇溶液中反应, 卤原子被氰基 ( $-\text{CN}$ ) 取代而生成腈。卤代烷与醇钠 ( $\text{NaOR}'$ ) 或与氨反应可制备醚类和胺类。

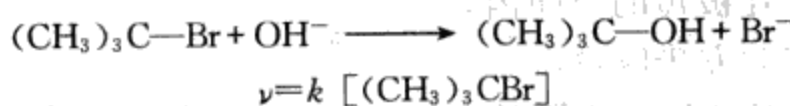
上述反应的共同特点是, 反应中卤代烷分子中与卤原子直接相连的碳原子带部分正电荷, 受到带负电荷的试剂 (如:  $\text{OH}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{OR}^-$ ) 或含孤对电子的试剂 (如:  $\text{NH}_3$ ) 的进攻, 这些试剂称为亲核试剂 (nucleophilic reagent), 由亲核试剂对显正电性的碳原子进攻而引起的取代反应, 称为亲核取代反应 (nucleophilic substitution), 以  $\text{S}_\text{N}$  表示, 其中 S 代表取代, N 代表亲核。反应通式如下:



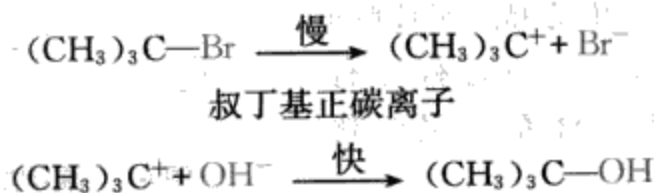
式中,  $\text{:Nu}^-$  为亲核试剂;  $\text{:X}^-$  为反应中被取代的基团, 又称为离去基团 (leaving group); 受亲核试剂进攻的卤代烷称为反应底物; 卤代烷中与卤原子相连的  $\alpha$  碳原子是反应的中心, 又称为中心碳原子。亲核取代反应中, 碳卤键断裂的难易程度依次为  $\text{C-I} > \text{C-Br} > \text{C-Cl}$ 。氟代烷难发生取代反应。

1.  $\text{S}_\text{N}1$  机制 卤代烷水解反应动力学研究表明, 卤代烷的水解存在两种反应机制 (mechanism)。一些卤代烷 (如叔丁基溴) 的水解反应速率仅取决于卤代烷的浓度。即决定反应速率的反应是单分子反应, 属于单分子反应机制, 用  $\text{S}_\text{N}1$  (1 代表单分子) 表示; 而另一些卤代烷 (如溴甲烷) 的水解反应速率不仅取决于卤代烷的浓度, 还与碱的浓度有关, 决定反应速率的反应是双分子反应, 属于双分子反应机制, 用  $\text{S}_\text{N}2$  (2 代表双分子) 表示。

实验证明, 叔丁基溴在碱性溶液中的水解反应速率  $v$  仅与卤代烷的浓度成正比。

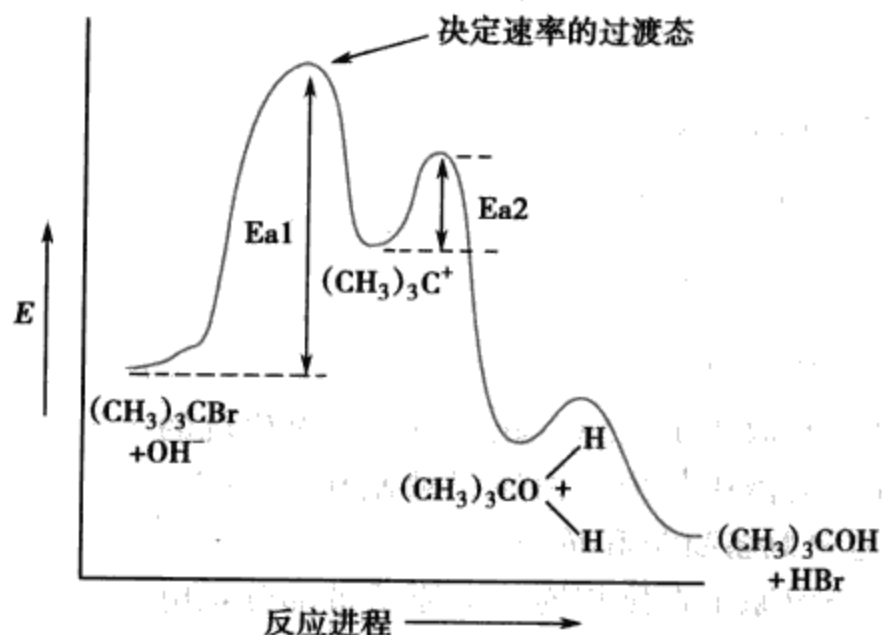


式中  $k$  为速率常数。反应分以下两步进行, 反应在动力学上属一级反应。

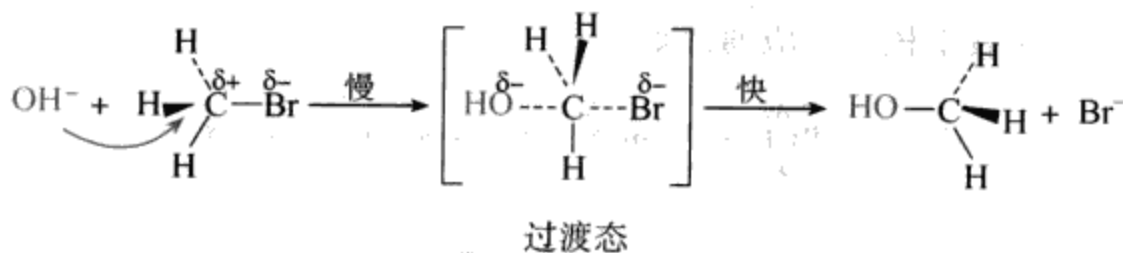


反应的第一步是叔丁基溴的  $\text{C-Br}$  键异裂, 生成活性中间体——叔丁基正碳离子和溴离子, 这一步较慢, 决定整个反应的速率; 第二步是正碳离子与亲核试剂  $\text{OH}^-$  结合生成叔丁醇, 这一步较快。 $\text{S}_\text{N}1$  反应中生成的正碳离子是反应的中间产物, 中间产物有的可以分离出来, 有的只能用物理方法或化学方法检验。

叔丁基溴碱性水解反应的  $\text{S}_\text{N}1$  机制特点为: ①单分子反应, 反应速率仅与卤代烷的浓度有关; ②反应是分步进行的; ③有活泼中间体正碳离子生成, 若反应物中与卤素相连的碳原

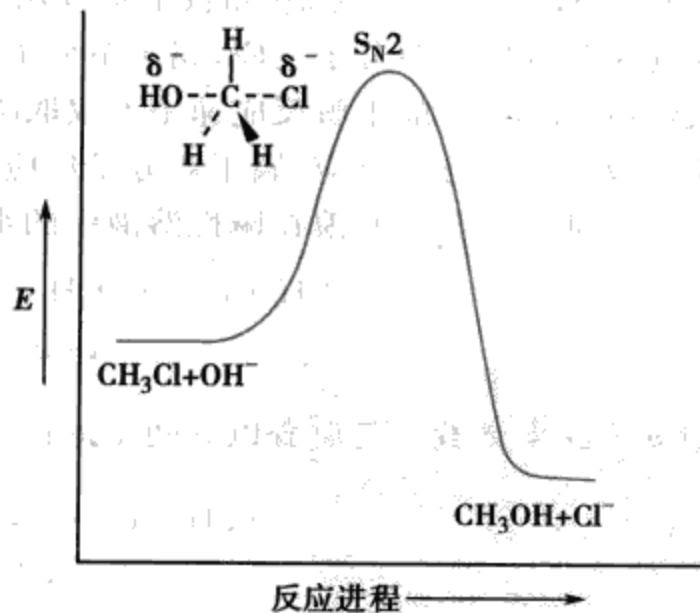


●图 6-1 叔丁基溴水解反应 ( $S_N1$ ) 的能量曲线如下:



反应过程中,亲核试剂  $\text{OH}^-$  从碳溴键( $\text{C}-\text{Br}$ )的相反方向接近与溴原子直接相连的碳原子(通常称为“背面”进攻),并与之逐渐结合成键,同时  $\text{C}-\text{Br}$  键则逐渐伸长,形成过渡态(transition state),此时  $\text{O}$ 、 $\text{C}$ 、 $\text{Br}$  原子在同一直线上,体系能量达到最大值。随着  $\text{OH}^-$  继续接近碳原子,溴远离碳原子。最后  $\text{OH}^-$  和碳原子形成  $\text{O}-\text{C}$  键而生成甲醇,溴则以负离子形式离去。产物甲醇中甲基的 3 个氢原子在溴甲烷水解的过程中完全翻转到羟基的另一侧,即原溴原子一侧,整个过程与大风中雨伞被吹翻转的情况相似。上述转变过程中,中心碳原子的构型发生转化。整个转变过程是一个连续的变化过程,分子在极短的时间内通过过渡态,过渡态不能用实验方法检验。

溴甲烷碱性水解的  $S_N2$  反应机制的特点为:双分子反应,反应速率与卤代烷和亲核试剂  $\text{OH}^-$  浓度有关;反应一步完成,旧键的断裂和新键的形成同时进行;反应过程伴有“构型转化”。 $S_N2$  反应过程中体系能量变化示意图见图 6-2。



●图 6-2 氯甲烷水解反应 ( $S_N2$ ) 的能量曲线

3. 影响亲核取代反应机制的因素 一般不同类型的卤代烷发生  $S_N1$  反应和  $S_N2$  反应的相对速率为:

$S_N1$  反应: 叔卤代烷 > 仲卤代烷 > 伯卤代烷 > 卤代甲烷

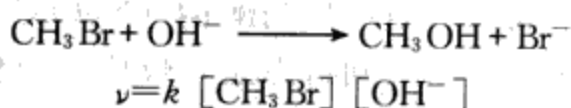
$S_N2$  反应: 卤代甲烷 > 伯卤代烷 > 仲卤代烷 > 叔卤代烷

这是由于生成正碳离子的一步决定  $S_N1$  反应速率,稳定的正碳离子容易形成且利于  $S_N1$  反应。已知正碳离子的相对稳定性是  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{甲基正碳离子}$ 。因此叔卤代烷最容易发生

子为手性碳原子,则可能发生外消旋化。

$S_N1$  反应过程(图 6-1)中,反应的活性中间体正碳离子的能量处于能量曲线峰谷。第一步的活化能(activation energy)  $E_{a1}$  大于第二步的活化能  $E_{a2}$ ,故第一步反应较慢,是决定整个反应速率的一步。

2.  $S_N2$  机制 溴甲烷在碱性溶液中的水解反应速率  $v$  不仅与卤代烷的浓度  $[\text{CH}_3\text{Br}]$  成正比,也与碱的浓度  $[\text{OH}^-]$  成正比,动力学上为二级反应。



上式中  $k$  为速率常数。溴甲烷水解反应的机制





$S_N1$  反应。伯卤代烷和卤甲烷一般很难发生  $S_N1$  反应。从空间效应看，叔卤代烷的中心碳原子上有 3 个体积大的烷基，彼此排斥，叔卤代烷的卤原子离解后可转变为平面结构的正碳离子，降低了拥挤程度，因此叔卤代烷易发生  $S_N1$  反应。

在溴甲烷碱性水解反应 ( $S_N2$  反应机制) 中，亲核试剂是从卤素原子的背面进攻中心碳原子。如果中心碳原子连接的基团多且体积大，试剂接近中心碳原子时受到的阻碍就大，因而反应速率变慢。因此，一般不同类型卤代烷发生  $S_N2$  反应与  $S_N1$  反应的相对速率次序相反。

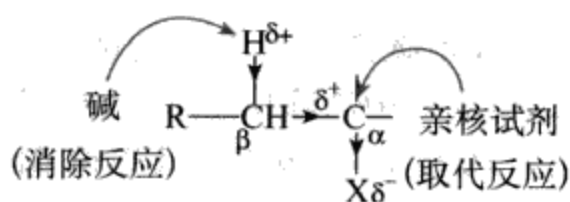
卤代甲烷和伯卤代烷易发生  $S_N2$  反应，而叔卤代烷一般按  $S_N1$  机制进行反应。仲卤代烷的水解既可按  $S_N1$  机制，又可按  $S_N2$  机制进行，或两者都有，取决于反应的条件。

因为  $S_N1$  反应速率取决于生成正碳离子的一步，而此步反应并无亲核试剂参与，所以亲核试剂的亲核性对  $S_N1$  反应速率影响不大。而在  $S_N2$  反应中，亲核试剂的亲核性越强，反应速率越快。空间位阻大的亲核试剂，难从背面接近中心碳原子，其  $S_N2$  反应速率低。

在  $S_N1$  和  $S_N2$  机制中，都要发生 C—X 键的异裂，卤素离子作为离去基团，离去倾向越大，亲核取代反应越易进行。在烷基相同的卤代烷中， $I^-$  是最好的离去基团， $Br^-$  次之， $Cl^-$  的离去能力最弱。因此，RI 亲核取代反应的速率最大。极性溶剂易促使卤代烷 C—X 异裂生成正碳离子，有利于反应按  $S_N1$  机制进行。例如，苄基氯的水解，在水中反应按  $S_N1$  机制进行，若溶剂为极性较小的丙酮，则按  $S_N2$  机制进行。

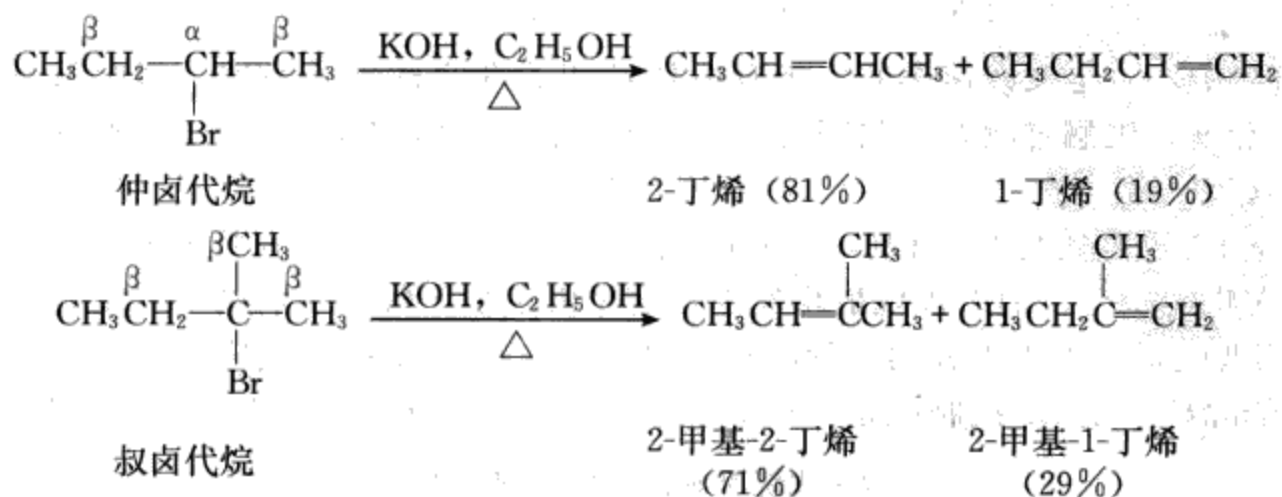
## 二、卤代烷的消除反应

卤代烷中碳卤键的极性使得  $\alpha$  碳带部分正电荷，并通过诱导效应影响  $\beta$  碳上的氢，使其显酸性。带正电荷的  $\alpha$  碳易受亲核试剂进攻，发生取代反应；而显酸性的  $\beta$  氢易受碱进攻，卤代烷失去  $\beta$  氢而发生消除反应 (elimination, 简称 E)。



卤代烷与氢氧化钠或氢氧化钾醇溶液共热，可脱去 1 分子卤化氢生成烯烃。在这个反应中，卤代烷除失去 X 外，还从  $\beta$  碳原子上脱去一个 H 原子，故称为  $\beta$ -消除反应。

1. 消除反应的取向 当卤代烷进行消除反应，可产生两种或两种以上烯烃时，往往有反应取向问题。仲卤代烷和叔卤代烷分别有 2 个或 3 个  $\beta$ -碳原子，消除反应可沿着 2 个或 3 个方向进行，因此消除反应可能以不同产率得到不同的烯烃。例如：



实验证明，卤代烷脱卤化氢时，氢原子主要是从含氢较少的  $\beta$  碳原子上脱去，即消除



反应的主要产物是 C=C 碳原子上连有最多烷基的烯烃, 这一经验规律称为 Saytzeff 规则 (Saytzeff rule)。消除反应的这种取向规则与生成烯烃的稳定性有关, 不同烯烃的稳定性如下:

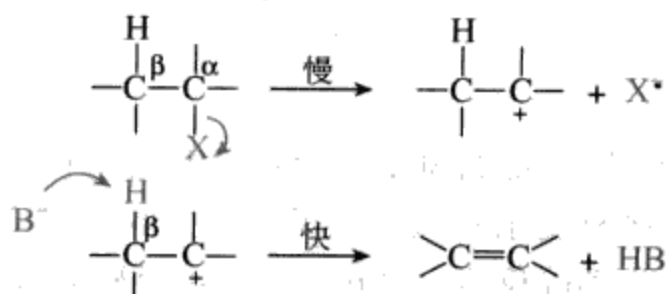


问题 6-1 写出下列反应主要产物的结构式:

- (1) 3-甲基-2-溴戊烷与氢氧化钠醇溶液共热;
- (2) 1-苯基-2-溴丁烷与氢氧化钠醇溶液共热。

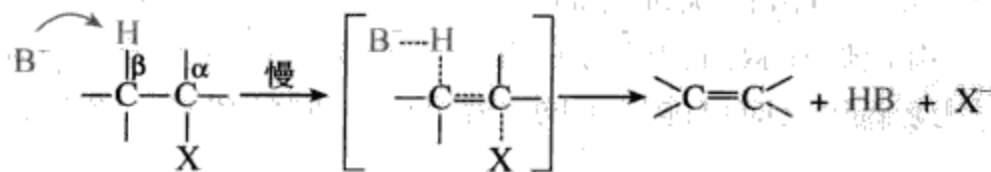
2. 消除反应机制 卤代烷消除反应的动力学研究表明, 有些反应速率仅与卤代烷浓度有关, 为单分子消除反应 (E1); 而有些反应速率与卤代烷浓度和碱的浓度有关, 为双分子消除反应 (E2)。

单分子消除反应分两步进行: 第一步生成正碳离子, 碳原子转变为  $sp^2$  杂化状态, 此步反应与  $S_N1$  机制第一步相同。消除反应的第二步, 试剂  $B^-$  (代表碱) 进攻  $\beta$  氢原子,  $\beta$  碳原子失去质子后也转变为  $sp^2$  杂化状态,  $\alpha$  碳原子和  $\beta$  碳原子的  $p$  轨道平行重叠形成  $\pi$  键, 生成烯烃。上述过程中, 第一步决定反应速率, 这一步只有卤代烷一种分子发生共价键的异裂, 所以为单分子消除反应。



E1 和  $S_N1$  机制的第一步均生成正碳离子, 因此这两类反应往往同时发生, 至于何者占优势, 主要看正碳离子在第二步反应中消除质子或与试剂结合的相对趋势而定。

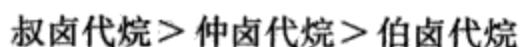
E2 与  $S_N2$  都是一步反应, 往往相伴发生。E2 机制的反应中, 碱性亲核试剂 ( $B^-$ ) 进攻卤代烃  $\beta$  氢, 使其以质子形式脱去, 同时卤原子在溶剂作用下离去,  $\alpha$  碳原子和  $\beta$  碳原子形成 C=C 而生成烯烃。C—H 和 C—X 键的断裂与双键的形成是同时发生的。



E2 机制中, 决定反应速率的一步有卤代烃和试剂两种分子参加, 因此为双分子反应机制。E2 和  $S_N2$  机制过渡态的差别是:  $S_N2$  反应中, 试剂进攻  $\alpha$  碳原子; 而在 E2 反应中, 试剂进攻  $\beta$  氢原子。

不论是 E1 机制还是 E2 机制, 不同卤代烷的消除反应的活性次序相同, 叔卤代烷最易进行, 仲卤代烷次之, 伯卤代烷最难发生。这是由于叔卤代烷生成的烯烃稳定性大, 另外对 E1 反应来说, 还由于生成的正叔碳离子最稳定, 正伯碳离子最不稳定。

无论消除反应是 E1 机制还是 E2 机制, 不同卤代烷消除反应的活性顺序均为:



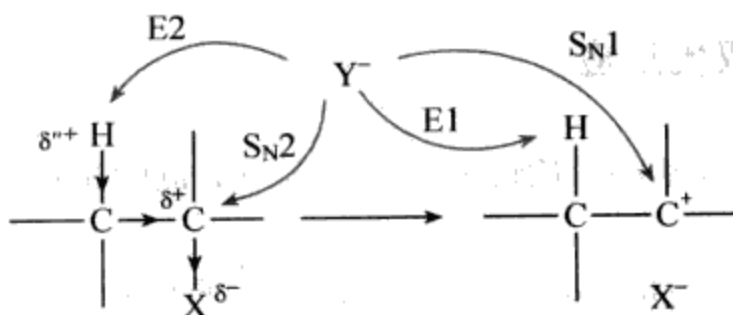
因为对于 E1 机制, 叔卤代烷产生的正叔碳离子最稳定, 因此其活性最高; 对于 E2



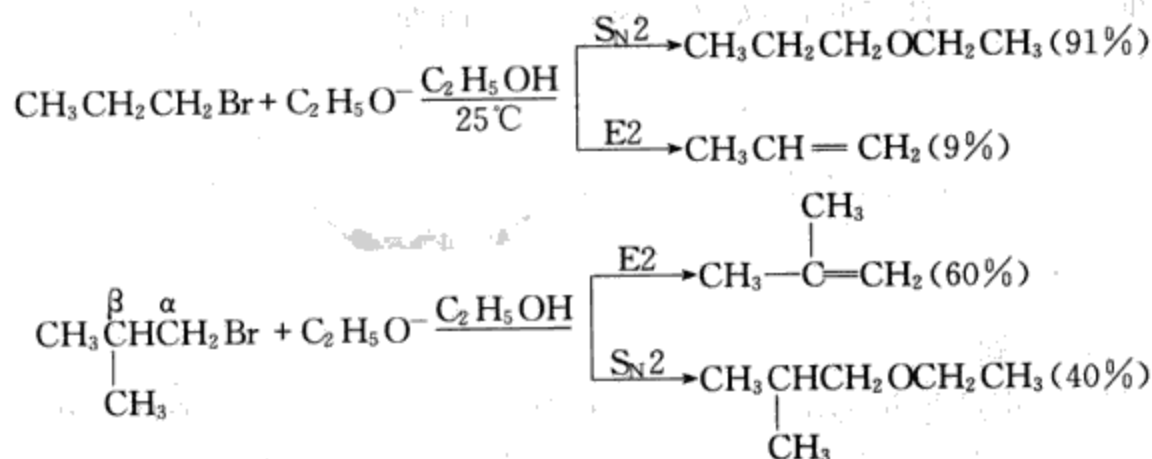
机制，叔卤代烷消除后更易产生烷基取代较多的烯烃，所以同样是叔卤代烷最易发生消除反应。

问题 6-2 卤代烷  $\beta$ -消除反应与亲核取代反应有何联系，又有何不同，试举例说明。

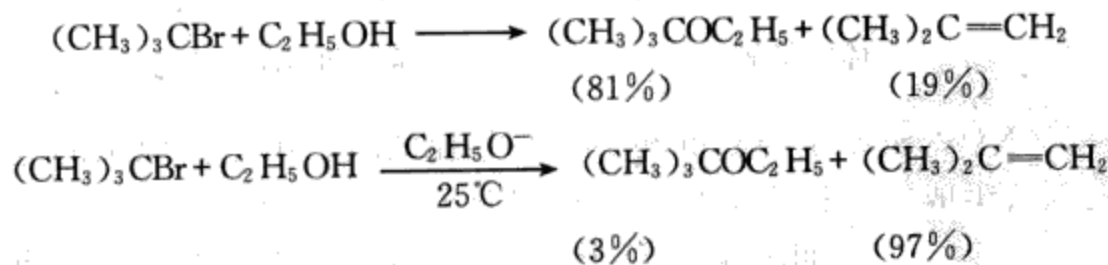
3. 消除反应与取代反应的竞争性 在多数情况下，卤代烷的消除反应和亲核取代反应同时发生，且相互竞争（见下图，Y<sup>-</sup>代表碱或亲核试剂），两种反应产物的比例受卤代烷结构、试剂的碱性、溶剂的极性、反应温度等多种因素的影响。



通常，伯卤代烷的  $S_N2$  反应很快，E2 反应较慢。无支链的伯卤代烷与强亲核试剂（如  $X^-$ 、 $OH^-$ 、 $RO^-$  等）作用，主要起  $S_N2$  反应。仲卤代烷和  $\beta$ -碳原子上有支链的伯卤代烷，因空间阻碍增加，试剂难以接近  $\alpha$ -碳原子，而易于进攻  $\beta$ -氢原子，故不利于  $S_N2$ ，而有利于 E2 反应。例如：



叔卤代烷一般倾向于单分子反应，在无强碱存在时，主要发生  $S_N1$  反应。有强碱性试剂存在时，主要发生 E2 反应。例如：

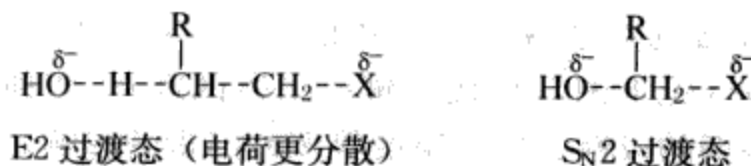


碱性是指试剂与质子结合的能力，而亲核性则是指试剂与碳原子结合的能力。亲核试剂一般都具有未共用电子对，所以既表现亲核性，也表现碱性。碱性强的试剂，有利于 E2 反应；亲核性强的试剂，则有利于  $S_N2$  反应。例如， $OH^-$  既是亲核试剂又是强碱，当仲卤代烷用  $\text{NaOH}$  水解时，往往得到取代和消除两种产物；而在  $\text{KOH}$  醇溶液中存在碱性更强的烷氧阴离子  $RO^-$ ，故仲卤代烷在  $\text{KOH}$  醇溶液中主要产物为烯烃。相对于水溶液，醇溶液有利于其消除反应。另外，体积大的进攻试剂不易接近  $\alpha$  碳原子，而容易进攻空间位阻较小的  $\beta$  氢原子，因而有利于 E2 反应。



综上所述, 伯卤代烷与强亲核试剂作用主要发生  $S_N2$  反应, 叔卤代烷与强碱性试剂主要发生  $E2$  反应, 仲卤代烷介于两者之间。强碱存在时, 卤代烷主要发生  $E2$  反应。

一般情况下, 提高温度更有利于消除反应。极性溶剂对  $S_N1$  和  $E1$  反应有利, 而对  $S_N2$  和  $E2$  反应不利, 因为后者的过渡态电荷分布比反应物电荷分布更分散, 而且  $E2$  过渡态比  $S_N2$  过渡态的电荷更分散。



### 三、不饱和卤代烃的取代反应

不饱和卤代烃分子中卤素的活泼性取决于卤素与  $\pi$  键的相对位置。

#### (一) 乙烯基卤代烃

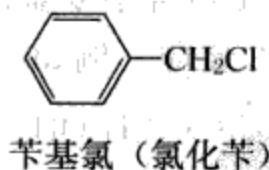
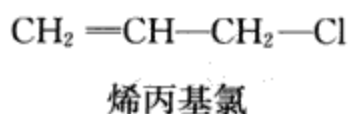
乙烯基卤代烃 (vinyl halohydrocarbon) 中卤原子与  $\text{C}=\text{C}$  原子直接相连, 通式为  $(\text{H})\text{R}-\text{CH}=\text{CHX}$ 。

此类卤代烃的卤原子极不活泼。乙烯基卤代烃不易发生取代反应, 与硝酸银醇溶液共热, 也无卤化银沉淀产生。这是因为: ①与卤原子直接相连的  $sp^2$  杂化碳原子的电负性大于  $sp^3$  杂化碳原子, 因此卤原子不易从碳原子处获得电子成为阴离子而离去; ②卤原子的孤对电子与  $\pi$  键形成  $p-\pi$  共轭, 碳卤键  $\text{C}-\text{X}$  电子云密度增加, 卤原子与碳原子结合得更加牢固, 因此难于发生一般的取代反应。卤代芳烃卤原子的反应活泼性与乙烯基卤代烃相似。



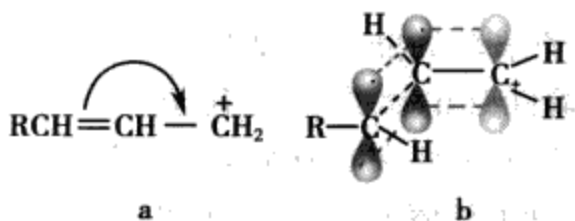
#### (二) 烯丙基卤代烃

烯丙基卤代烃 (allyl halohydrocarbon) 的卤原子与  $\text{C}=\text{C}$  (或苯环) 相隔一个饱和碳原子, 通式为  $(\text{H})\text{RCH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{X}$  ( $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{X}$ )。例如:



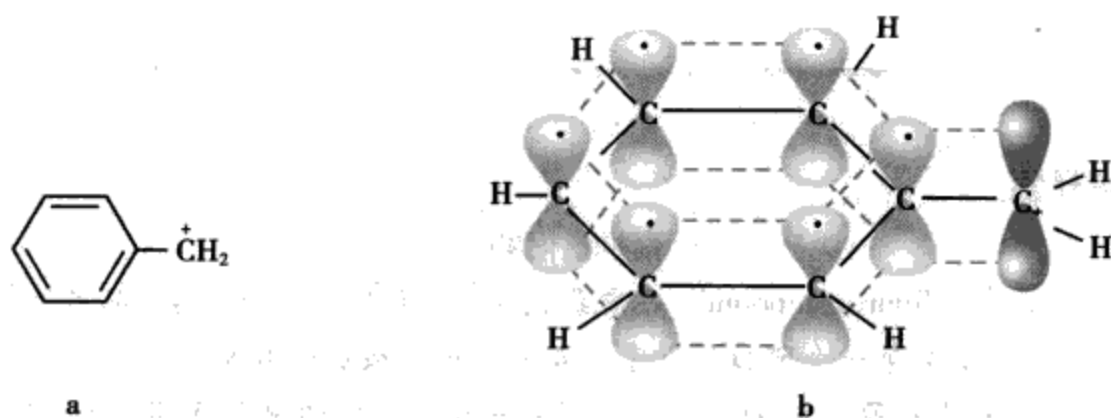
在烯丙基卤代烃中, 卤原子与双键间不存在共轭效应。由于卤原子的电负性较大, 卤原子获得电子离去后生成的是稳定的烯丙基正碳离子 (图 6-3)。

此正碳离子中, 带正电荷的碳原子的空  $p$  轨道能与相邻的  $\pi$  键形成  $p-\pi$  共轭, 使正电荷得以分散, 正碳离子趋向稳定而易生成, 因而有利于取代反应的进行。烯丙基卤代烃在室温下就能与硝酸银醇溶液发生反应, 生成卤化银沉淀。苄基卤代烃 (benzyl halohydrocarbon) 中的卤素原子也非常活泼, 能在室温下与硝酸银醇溶液反应生成卤化银沉淀, 这是由于反应中间体苄基正碳离子也存在着  $p-\pi$  共轭效应, 正电荷分散至苯环而稳定 (图 6-4)。



● 图 6-3 烯丙基正碳离子: a. 结构式; b. 电子云图

定 (图 6-4)。



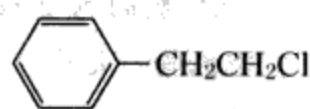
●图 6-4 苧基碳正离子: a. 结构式; b. 电子云图

### (三) 孤立型不饱和卤代烃

卤原子与双键(或苯环)相隔两个以上饱和碳原子, 通式为  $\text{RCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n-\text{X}$  或  $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)_n-\text{X}$  ( $n \geq 2$ )。例如:



4-氯-1-丁烯



2-苯基氯乙烷

此类不饱和卤代烃分子中, 卤原子与双键(或苯环)间隔较远, 相互影响很小。因此, 孤立型不饱和卤代烃中的卤素的活泼性与卤代烷中卤原子的活泼性相似。

上述 3 类不饱和卤代烃进行取代反应的活性次序为:

烯丙基卤代烃 > 孤立性不饱和卤代烃 > 乙烯基卤代烃

问题 6-3 按与硝酸银醇溶液的反应活性大小排列下列卤代烃:

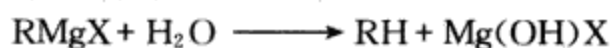
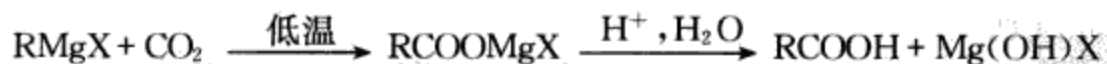
2-溴-2-丁烯; 1-苯基-2-溴丁烷; 3-溴-1-丁烯

## 四、卤代烃与金属反应

卤代烃可与 Li、Na、K、Mg、Al、Cd 等金属反应, 生成具有不同极性 C—M (M 代表金属原子) 键的有机金属化合物。卤代烃与镁在无水乙醚中反应, 生成的有机金属化合物——烃基卤化镁, 称为格利雅试剂 (Grignard reagent)。



由于分子中的 C—Mg 键具有较强的极性, 碳原子带部分负电荷, 所以此试剂性质活泼, 是有机合成中常用的一种强亲核试剂。利用 Grignard 试剂与二氧化碳反应可以制备多一个碳原子的羧酸; 利用 Grignard 试剂与醛酮的反应可制备各种醇 (见第九章)。Grignard 试剂若遇到含活泼氢的化合物 (如水、醇等), 则立即分解生成烷烃。因此, 制备 Grignard 试剂必须用无水溶剂, 在操作时也要采取隔绝空气中湿气的措施。



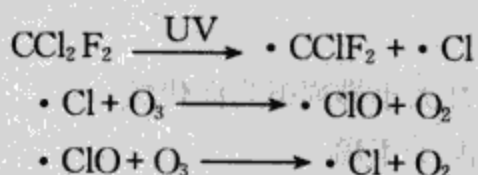


## 自问材料

## 有机氟化物

有机氟化物 (organic fluorocompound) 一氟氯代烃为一系列化合物, 其商品名为氟里昂 (Freon), 简写为 F×××。F 后第一个阿拉伯数字代表分子中的碳原子数减去 1 (如为零, 可省去), 第二个数字等于分子中的氢原子数加 1, 第三个数字为分子中的氟原子数, 如  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  为 F12;  $\text{CClF}_2\text{CCl}_2\text{F}$  为 F113。氟里昂类气体是最常用的致冷剂, 它们具有加压容易液化, 气化热大, 不燃, 不爆, 无嗅, 无毒等优良性能。不同的氟里昂沸点不同, 可用于不同的致冷设备, 如家用冰箱用 F12, 冷库用 F13 ( $\text{CClF}_3$ ) 和 F23 ( $\text{CHF}_3$ ), 空调器用 F114 等。氟里昂还可用作气溶剂。将杀虫剂和除草剂与适当的氟里昂组成的混合物加压溶解罐装, 使用时氟里昂溶媒在大气压下膨胀蒸发, 其中的溶质形成极为分散的细小粒子。溴氯代烃是很好的灭火剂, 如 F12B2 ( $\text{CBr}_2\text{F}_2$ ) 和 F13B1 被广泛用于飞机、轮机舱、火箭、海上钻井平台及图书馆的灭火装置。它们无毒, 受光 and 高温作用后的分解物也无毒性、无残留物。由于 C—F 键牢固, 所以多氟代烃非常稳定, 耐高温和腐蚀, 有优良的电绝缘性能, 成为特别有用的氟塑料和氟橡胶。

氟里昂的生产量自 20 世纪 30 年代以来已超过 1000 万吨。由于氟里昂不易分解, 残留在大气中的量不断上升。人们发现, 稳定在对流层中的氟里昂是臭氧层的主要破坏者。它们到达成层圈后吸收了 260nm 波长以下的阳光, 分解出氯自由基, 继之与臭氧作用生成  $\text{ClO}\cdot$  自由基, 引发链反应, 一个氯自由基可以破坏许多个  $\text{O}_3$  分子从而造成了对臭氧层的破坏作用。

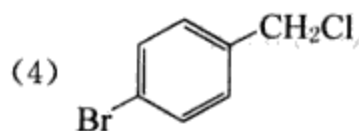
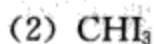


地球的臭氧层是由空气中的氧气受到紫外光作用引发出原子氧后再与氧气作用而产生。臭氧层中的臭氧可以吸收 200~320nm 波长的紫外光。臭氧层中的臭氧减少 1%, 抵达地球表面的有害紫外线将增加 2%, 这将引起植物生长受到抑制, 造成基因改变并损伤细胞等。20 世纪 80 年代末以后, 国际上已签署了多个限制使用、生产氟里昂的协议, 以更好地保护生态环境。

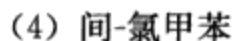
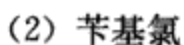
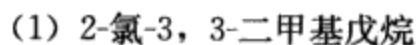
氟原子半径和 C—F 键长与氢原子的半径及 C—H 键长相似, 因此氟取代烃中的氢不会引起太大的体积效应, 即有“伪拟作用”。其次, C—F 键能很高, 其热稳定性、抗氧化性和抗代谢作用都较好, 对药物设计和应用有重要意义。氟原子的存在增加了化合物在细胞膜上的脂溶性, 提高药物的吸收和传递速率。

## 习 题

## 6-4 命名下列化合物:



## 6-5 写出下列化合物的结构式:



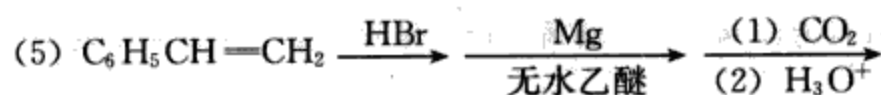
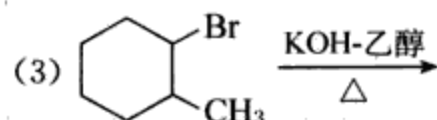
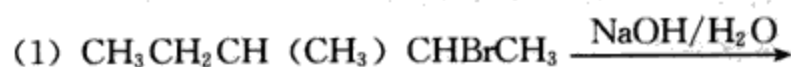


6-6 下列伯卤代烷可看作是由不同烷基取代的溴甲烷衍生物, 比较它们发生  $S_N2$  反应时的相对反应速率, 总结不同烷基取代对反应的影响:

溴代烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Br}$
相对反应速率	1	0.4	0.03	$1.3 \times 10^{-5}$

6-7 列举叔丁基正碳离子稳定的原因。

6-8 完成下列反应式 (写出主要产物):



6-9 从下列现象判断卤代烷与氢氧化钠在水-乙醇溶液中的反应, 哪些属于  $S_N2$  机制, 哪些属于  $S_N1$  机制?

- (1) 产物的构型完全转变
- (2) 极性溶剂有利于反应的进行
- (3) 增加氢氧化钠的浓度, 反应速率明显加快
- (4) 叔卤代烷反应速度明显大于仲卤代烷
- (5) 反应不分阶段一步完成

6-10 写出下列卤代烷进行  $\beta$ -消除反应的反应式, 指出主要产物并命名。

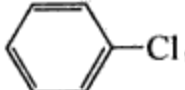
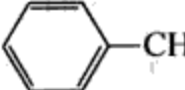
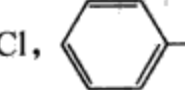
- (1) 3-甲基-1-溴丁烷      (2) 2, 3-二甲基-2-溴丁烷      (3) 2, 3-二甲基-1-溴丁烷

6-11 判断下列化合物能否与硝酸银的醇溶液发生反应, 如能发生, 则写出反应式, 并注明是否需要加热?

- (1) 2-溴-2-戊烯      (2) 3-溴-2-戊烯      (3) 1-溴-2-戊烯  
(4) 4-溴-2-戊烯      (5) 5-溴-2-戊烯

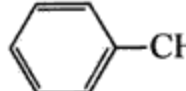
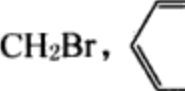
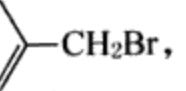
6-12 用化学方法区别下列各组化合物:

- (1)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHBr}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$

- (2) , , 

6-13 将下列各组化合物按反应速率大小顺序排列:

- (1)  $S_N1$  反应  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Br}$

- (2)  $S_N1$  反应 , , 

- (3)  $S_N2$  反应  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Br}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$

- (4)  $S_N2$  反应  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Br}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$

(陆 阳)

## 第七章 醇 硫醇 酚

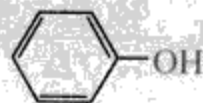
醇 (alcohol) 是羟基与饱和碳原子 ( $sp^3$  杂化) 直接相连的一类化合物; 硫醇 (thiol 或 mercaptan) 是硫原子替代醇中氧原子的一类化合物; 酚 (phenol) 是羟基与芳香环直接相连的一类化合物。下列是这三类化合物中各自最简单的一个化合物:



甲醇



甲硫醇



苯酚

醇、硫醇和酚不仅是有机反应的重要原料或试剂, 而且也是从分子水平理解、研究机体生化、生理、病理变化及药物作用的重要物质。

硫醇类化合物作为重金属解毒剂, 在治疗疾病、调整物质代谢、保护酶系统等方面都起着十分重要的作用。

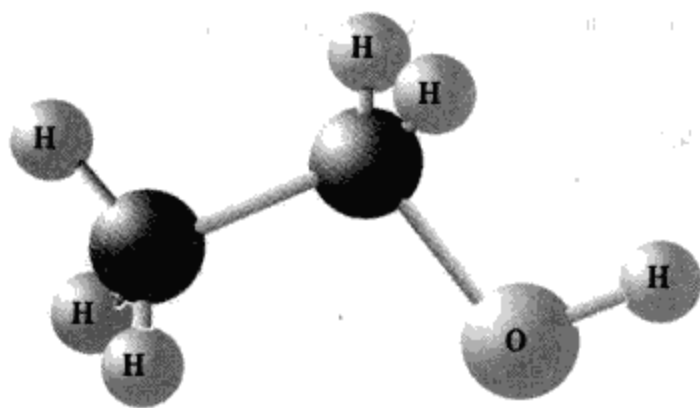
### 第一节 醇

#### 一、醇的结构、分类和命名

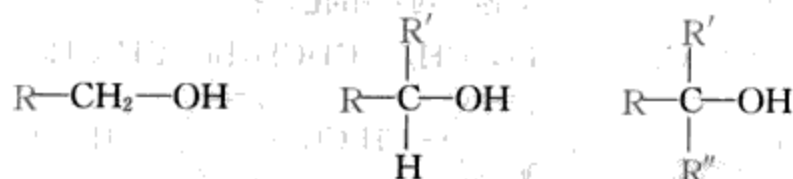
醇的结构通式为  $\text{R}-\text{OH}$ 。羟基 ( $-\text{OH}$ ) 为醇的功能团 (或称官能团), 称为醇羟基。醇类化合物的羟基总是与饱和碳原子直接相连。例如, 结构最简单的醇——甲醇 (methanol)

的羟基是与甲基直接相连, 其次是乙醇, 它是羟基与乙基直接相连。图 7-1 是用球棍模型展现乙醇的结构。

根据羟基所连碳原子的类型不同, 醇可分为: 伯醇 ( $1^\circ$  醇), 仲醇 ( $2^\circ$  醇), 叔醇 ( $3^\circ$  醇)。



●图 7-1 乙醇的结构



伯醇

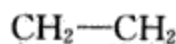
仲醇

叔醇

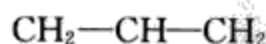
根据所含羟基数目, 醇又可分为一元醇、二元醇及三元醇等。含两个以上羟基的醇统称为多元醇。



一元醇

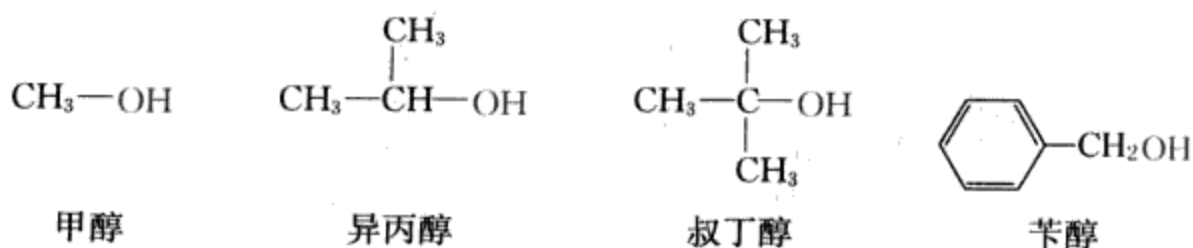


二元醇



三元醇

醇的普通命名法, 一般仅用于结构简单的醇类, 即“醇”前加上烃基名, 省去“基”字, 例如: 甲醇、异丙醇、叔丁醇、苄醇等。



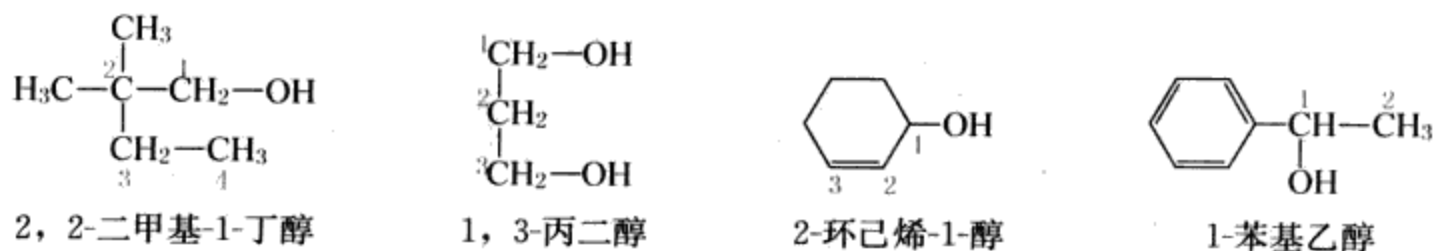
醇的系统命名法，其原则为：

(1) 选择含有羟基的最长碳链作为主链，称某醇，从离羟基最近的一端开始编号，在醇名前用阿拉伯数字表明羟基的位置，侧链或其他取代基的位置、数目、名称则依次写在羟基位置之前。

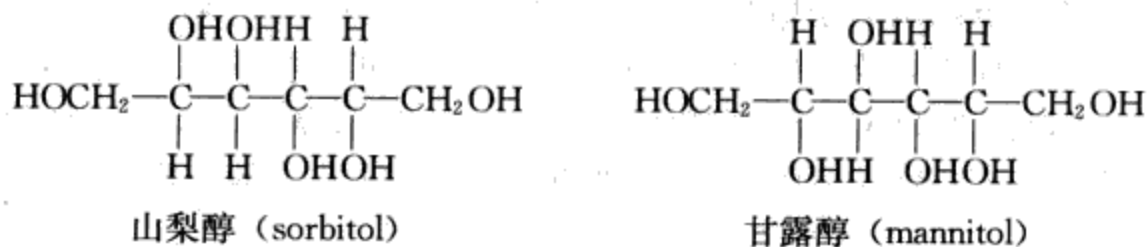
(2) 脂环醇可按脂环烃基的名称后加“醇”来命名。

(3) 不饱和一元醇的命名应选择含有羟基和不饱和键在内的最长的碳链为主链，在编号时应从靠近羟基的一端开始编号，在不饱和键和羟基前标明其位置。

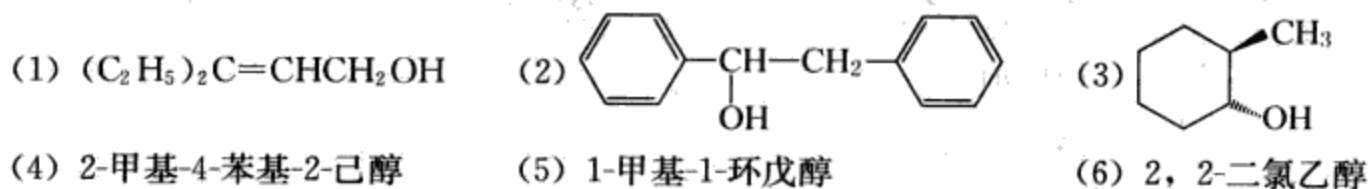
(4) 多元醇的命名应尽可能选择含多个羟基在内的最长碳链作为主链，按羟基数而称某二醇、某三醇，并在醇名前再标明羟基位置。例如：



一些天然醇习惯用俗名，例如：



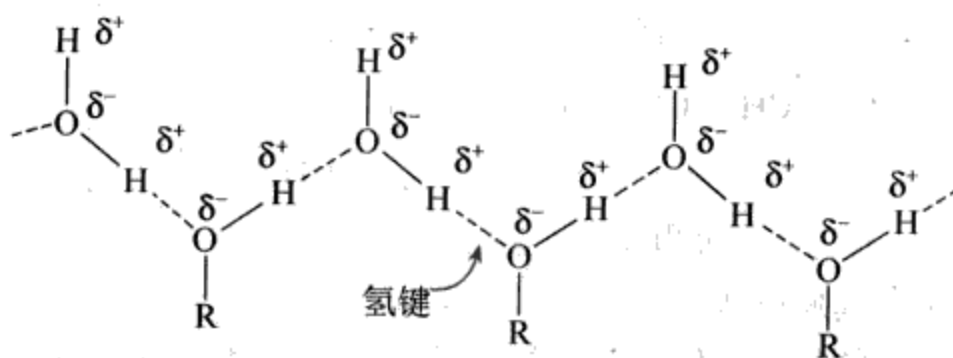
问题 7-1 下列醇类化合物用系统命名法命名或写出结构式，并分类。



## 二、醇的物理性质

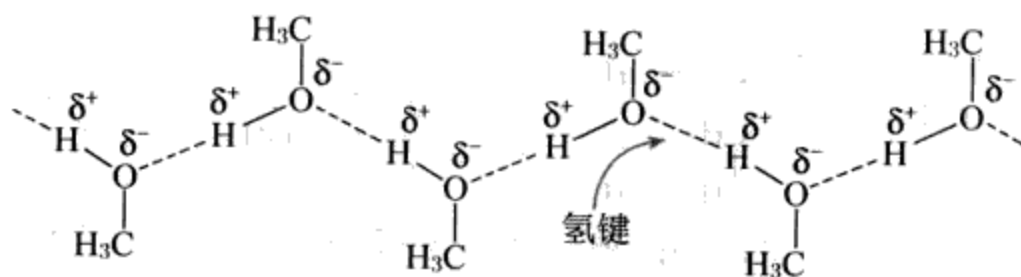
$\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  的醇为无色液体， $\text{C}_5 \sim \text{C}_{11}$  的醇为油状黏稠液体， $\text{C}_{12}$  以上的醇则为蜡状固体。

醇在水中溶解度的大小取决于醇烃基的疏水性和羟基的亲水性。低级醇 ( $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ ) 或多元醇中，因烃基较小，羟基与水之间形成氢键的作用力占主导地位，醇与水可互溶。随着烃基增大，醇在水中的溶解度明显下降。



醇羟基与水之间形成的氢键

链状饱和一元醇的沸点，通常与烷烃的变化规律相似。但醇的沸点比与它相对分子质量相近的烷烃高得多。例如，甲醇（相对分子质量为 32）的沸点为  $64.7^{\circ}\text{C}$ ，而乙烷（相对分子质量为 30）的沸点为  $-88.6^{\circ}\text{C}$ 。这是因为液态甲醇羟基之间可通过氢键使分子缔合，要使液态的甲醇变成气态，必须多提供一部分能量以断裂氢键，而烷烃就不存在这种分子间的氢键，因此醇的沸点比与它相对分子质量相近的烷烃高得多。



液态甲醇分子之间缔合的氢键

直链一元醇的沸点随碳原子数目增加而上升，每增加一个“ $\text{CH}_2$ ”，沸点升高约  $18\sim 20^{\circ}\text{C}$ ；醇的同分异构体中，支链越多沸点越低。例如，正丁醇沸点为  $117^{\circ}\text{C}$ ，异丁醇沸点为  $108^{\circ}\text{C}$ ，仲丁醇沸点为  $99^{\circ}\text{C}$ ，叔丁醇沸点为  $82^{\circ}\text{C}$ 。多元醇沸点随羟基数目增加而增加。例如，正丙醇的沸点  $97.8^{\circ}\text{C}$ ，而丙三醇的沸点却高达  $290^{\circ}\text{C}$ 。部分常见醇类的物理常数见表 7-1。

表 7-1 部分常见醇类的物理常数

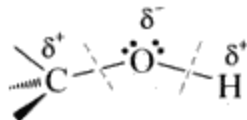
名称	英文名	结构式	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	沸点/ $^{\circ}\text{C}$	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
甲醇	methanol	$\text{CH}_3\text{OH}$	$-97.8$	$64.7$	$0.792$
乙醇	ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$-117.3$	$78.3$	$0.789$
丙醇	1-propanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$-126.0$	$97.8$	$0.804$
异丙醇	2-propanol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	$-88$	$82.3$	$0.789$
正丁醇	1-butanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$-89.6$	$117.7$	$0.810$
环己醇	cyclohexanol		$24$	$161.5$	$0.949$
苯甲醇	benzyl alcohol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	$-15$	$205$	$1.046$
乙二醇	ethanediol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$-12.6$	$197.5$	$1.113$
甘油	glycerol	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	$18$	$290$	$1.261$





### 三、醇的化学性质

由于氧原子的电负性比碳原子和氢原子的大，氧原子带部分负电荷 ( $\delta^-$ )，碳原子和氢原子均带部分正电荷 ( $\delta^+$ )，所以醇分子中的碳氧键和氧氢键均为极性键。醇的化学反应主要发生在醇羟基部分。在不同的条件下，醇可发生羟基的氧氢键的异裂和碳氧键的异裂。



醇发生化学反应的主要部位

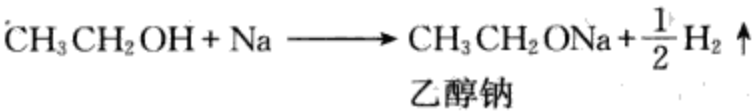
#### (一) 醇与金属钠的反应

醇与水一样，能与金属钠反应，生成醇钠，并放出氢气。醇的反应速率比水缓慢得多。一般醇的  $pK_a$  在 16~18，纯水的  $pK_a$  为 15.74 (表 7-2)，显然一般醇的酸性比水还要弱。

表 7-2 部分常见醇类的  $pK_a$  常数

化合物	水	甲醇	乙醇	异丙醇	叔丁醇
$pK_a$	15.74	15.5	15.7	17.1	~18

在无水条件下，用金属钠处理乙醇 (ethanol)，生成乙醇钠和氢气。



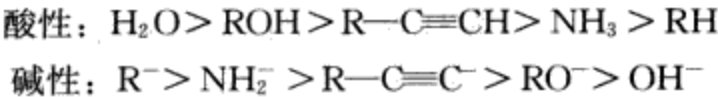
金属钠与水或甲醇的反应相当剧烈。随着醇中烷基碳原子数的增加，反应剧烈程度逐渐减弱。例如，金属钠与水的反应是爆炸性的；与乙醇的反应速度是可控制的；而与正丁醇的反应则是相当缓慢的。

在含有水的醇溶液中，金属钠优先与水反应，生成氢氧化钠和氢气，反应剧烈。当金属钠与醇反应生成的醇钠遇水时，立即分解生成氢氧化钠和原来的醇。



在这一反应中，较强的酸 ( $\text{H}-\text{OH}$ ) 把较弱的酸 ( $\text{RO}-\text{H}$ ) 从它的盐中置换出来。换言之，烷氧基负离子 ( $\text{RO}^-$ ) 的碱性比  $\text{OH}^-$  要强得多，较强的碱  $\text{RO}^-$  从  $\text{H}_2\text{O}$  那里把质子夺过来了。这些事实表明，一般醇的酸性比水弱。因此，醇的酸性只有在无水条件下被活泼金属置换才能表现出来。

下面是一些分子、离子酸碱性比较：

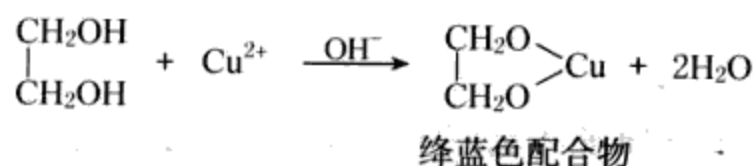


烷氧基负离子 ( $\text{RO}^-$ ) 的碱性很强，它们的碱性强度与其共轭酸的酸性强度相反。叔丁醇是个弱酸，而叔丁氧基负离子则是强碱。不同结构醇钠的碱性强弱次序是：叔醇钠 > 仲醇钠 > 伯醇钠。

像一元醇一样，邻二醇类化合物 (如乙二醇、甘油等) 也有酸性，并且由于二个  $\text{OH}$  处于相邻碳原子上使酸性有所增强。在碱性溶液中，邻二醇类化合物可与  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{CuSO}_4$ )

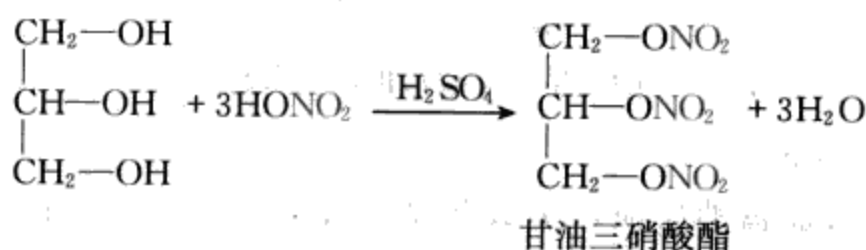


反应生成绛蓝色的配合物。



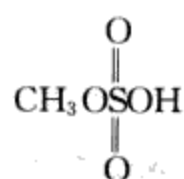
## (二) 醇与无机含氧酸的酯化反应

醇可与含氧无机酸（如硝酸、亚硝酸、硫酸等）直接反应，生成相应的酯。例如：甘油（glycerol）与硝酸反应生成甘油三硝酸酯（glyceryl trinitrate），临床上称为硝酸甘油。

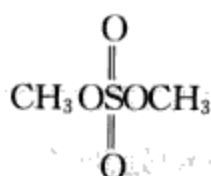


硝酸甘油具有扩张血管的功能，能缓解心绞痛发作，临床用于心绞痛的防治。

硫酸是二元酸，可形成两种硫酸酯——酸性酯和中性酯。其中低级醇的硫酸酯（如硫酸二甲酯等）可作为烷基化剂，高级醇（ $\text{C}_8 \sim \text{C}_{18}$ ）的硫酸酯钠盐是合成洗涤剂。人体内软骨中含有硫酸酯结构的硫酸软骨质。

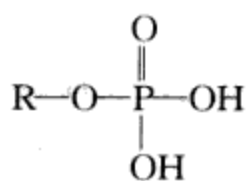


硫酸氢甲酯

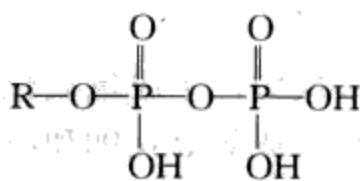


硫酸二甲酯

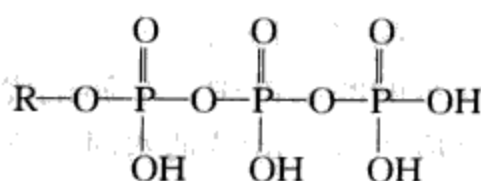
磷酸是三元酸，以磷酸酯的形式广泛存在于生物体中，具有重要的生物功能。例如，组成细胞的重要成分 DNA、RNA、磷脂及重要的供能物质——三磷酸腺苷（ATP）都含有磷酸酯（phosphate ester）结构（见第十六、十八章）。



烷基一磷酸酯



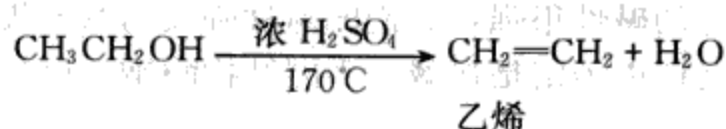
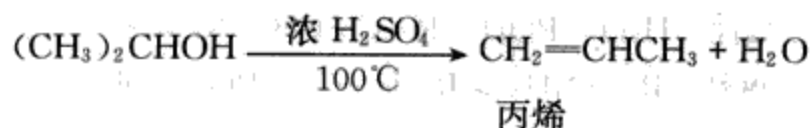
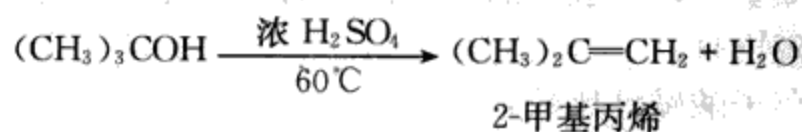
烷基二磷酸酯



烷基三磷酸酯

## (三) 醇的脱水反应

醇在浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或  $\text{H}_3\text{PO}_4$  催化下加热，分子内脱水生成烯烃。例如：

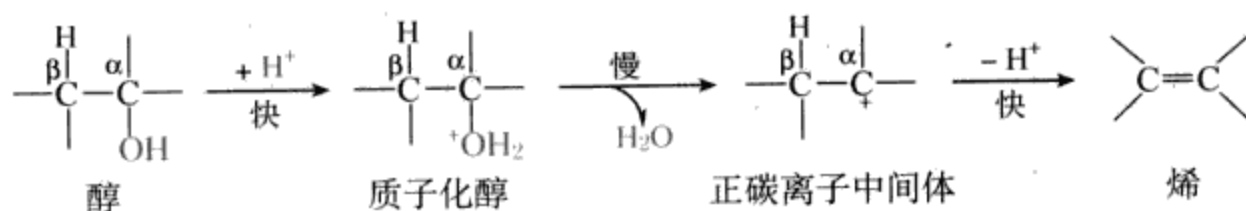


由上述反应可见，叔丁醇最容易脱水，异丙醇次之，乙醇最难脱水。

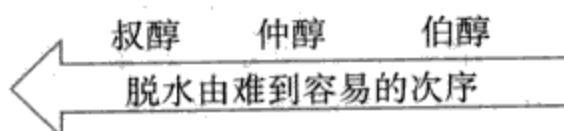
醇脱水机制：醇在无机酸的催化下，首先醇羟基质子化，形成质子化醇，这样更有利



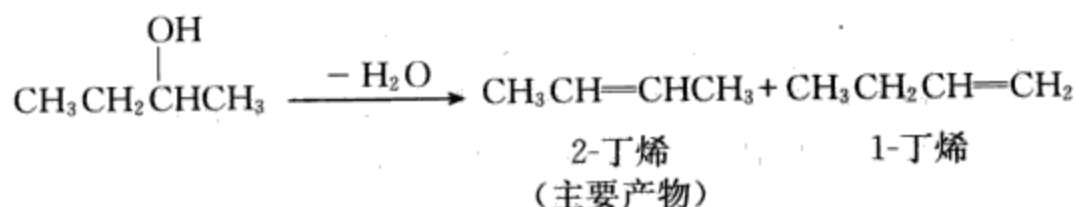
于离去基( $-\text{OH}_2^+$ )以  $\text{H}_2\text{O}$  分子形式离去, 形成正碳离子中间体 (尤其是叔醇和仲醇), 再消去  $\beta\text{-H}$  而生成烯烃。



其中第二步反应决定整个反应的速度, 即为限速反应, 其生成的正碳离子越稳定, 脱水反应越容易进行。已知, 正碳离子的稳定性次序为: 叔 > 仲 > 伯, 故不同类型的醇脱水难易程度是不同的, 叔醇最容易脱水, 其次是仲醇, 最难脱水的是伯醇。



醇分子内脱水成烯的反应, 也遵循 Saytzeff 规律, 即主要产物是双键上连有最多烃基的烯烃。也就是说, 醇脱水形成的烯烃, 其双键总是在原来醇分子连有羟基的碳与相邻的连有较少“H”的碳之间。例如 2-丁醇脱水的主要产物是 2-丁烯而不是 1-丁烯。



#### (四) 醇的氧化反应

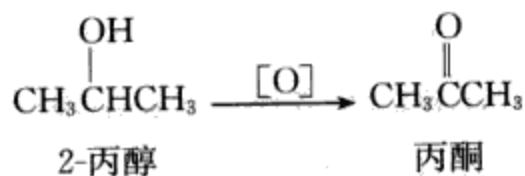
有机反应中, 脱去氢原子或加上氧原子的反应称为氧化反应 (oxidation), 加上氢原子或脱去氧原子的反应称为还原反应 (reduction)。

醇类化合物的氧化, 实质上是从分子中脱去两个氢原子, 其中一个是羟基上的氢, 另一个是与羟基相连碳上的氢 ( $\alpha\text{-H}$ )。氧化的产物取决于醇的类型和反应条件。

伯醇氧化 (失去 1 个  $\alpha\text{-H}$ ) 生成醛, 醛继续氧化生成羧酸。



仲醇氧化 (失去 1 个  $\alpha\text{-H}$ ) 生成酮, 通常酮不会被继续被氧化。

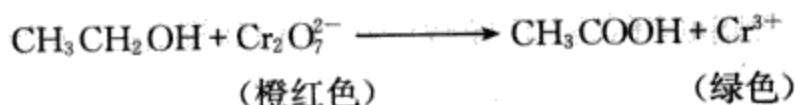


叔醇没有  $\alpha\text{-H}$ , 一般不能被氧化。

$[\text{O}]$  代表氧化剂, 常用的氧化剂有  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  的酸性水溶液、 $\text{KMnO}_4$  溶液等。

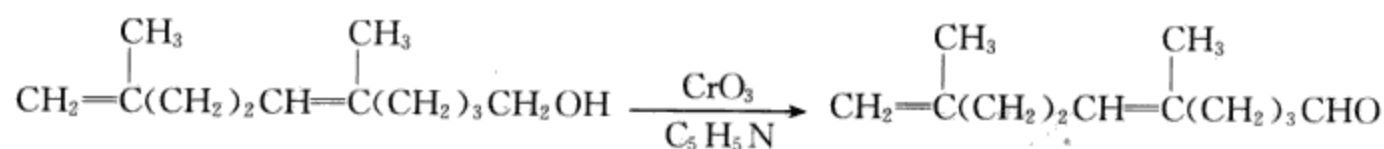
伯醇氧化的最终产物为羧酸, 仲醇氧化的产物为酮, 叔醇一般不能被氧化。反应物和产物都是无色的。若使用  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  的酸性水溶液作为氧化剂, 反应液由橙红色变成绿色; 若使用  $\text{KMnO}_4$  溶液, 反应液由紫色变成棕色沉淀。利用此实验现象区别伯醇、仲醇与叔醇。

酒中的乙醇与铬酸试剂反应, 将会使原来橙色的试剂转变为绿色。这一性质是使用呼吸分析仪检查汽车驾驶员是否酒后驾车的理论依据。





如欲氧化伯醇制备醛，可采用蒸馏法，将生成的醛随即蒸出；或用三氧化铬及吡啶的混合物作为氧化剂。例如：



#### 四、甲醇、乙醇的功能与毒性

甲醇最初是从木材干馏分离制得，故甲醇又俗称木精或木醇。工业上甲醇用 CO 和 H<sub>2</sub> 在高温高压下经催化制得。甲醇为无色透明液体，沸点 64.7℃，能与水混溶，也能溶于许多有机溶剂中，是实验室常用的溶剂，也是一种重要的化工原料。甲醇的主要用途是作为溶剂，有酒的气味，但毒性很强，若长期接触甲醇蒸气，可使视力下降；若内服少量（10ml）可致人失明，多量（30ml）可致死。这是由于甲醇进入体内，很快被肝脏的脱氢酶氧化成甲醛，甲醛不能被同化利用，能凝固蛋白质，损伤视网膜。其进一步的氧化产物甲酸又不能很快被机体代谢而滞留于血中，使 pH 值下降，导致酸中毒而致命。

乙醇是酒的主要成分，因而俗称酒精，可通过淀粉或糖类物质的发酵而得。目前更好的方法是利用石油裂解气中的乙烯进行加水反应制得。乙醇为无色透明液体，沸点 78.3℃，能与水和大多数有机溶剂混溶。乙醇是重要的有机溶剂和化工原料。由于乙醇能使细菌的蛋白质变性，临床上使用 70% 或 75% 的水溶液作外用消毒剂。用乙醇作溶剂来溶解药品制成的制剂称酊剂，如碘酊（俗称碘酒）就是将碘和碘化钾（作助溶剂）溶于乙醇制成。如将易挥发药物溶于乙醇中则称酞剂，例如薄荷酞等。乙醇也用于制取中草药浸膏以提取其中的有效成分。

在人体内，乙醇代谢需要肝脏的乙醇脱氢酶和乙醛脱氢酶参与。乙醇可被乙醇脱氢酶氧化成乙醛，后者又可被乙醛脱氢酶氧化成乙酸。乙醛具有扩张人体血管的作用，当其在体内滞留则可引起人脸红和醉酒。另外，若当人过量饮酒会造成乙醇在血液中滞留，可显现出的一些临床症状如表 7-3 所示。

表 7-3 血液中不同乙醇浓度所致的临床症状

浓度 (%) <sup>*</sup>	临床症状
0.010	神志清醒，呼吸正常，口腔和喉咙黏膜有轻微的刺痛
0.020	头后部具有轻微的阵阵抽痛头昏眼花
0.030	轻度的异常欣快，毫无愁闷感，自吹自擂
0.040	力气异常大，狂暴无礼
0.100	能知觉的摇摇晃晃，站立不稳
0.300	昏迷不省人事
0.400	深度麻木，可致人死

<sup>\*</sup> 浓度 (%) 表示血液中的乙醇体积分数。人饮入 5~10ml 乙醇，血液中的乙醇体积分数约为 0.010%。

适量饮酒对人体有利，但长期、过度饮酒者会引起机体某些代谢障碍，导致脂肪、游离脂肪酸等增高，可造成脂肪肝，最后导致纤维化和肝硬化。在脂肪肝的早期经戒酒和治疗，脂肪肝可逐渐消除。



### 自闻材料

#### 诺贝尔奖、炸药和一氧化氮

Alfred Noble (阿尔弗雷德·诺贝尔) 化学家, 1833 年 10 月 21 日生于瑞典斯德哥尔摩, 1896 年 12 月 10 日卒于意大利圣雷莫。诺贝尔经营油田和生产炸药, 积累了巨大财富。逝世时将大部分遗产作为基金, 每年以其利息 (约 20 万美元) 作为奖给前一年在物理学、化学、医学、文学及和平方面对人类作出巨大贡献人士的奖金, 即诺贝尔奖。于 1901 年第一次颁发。1968 年起, 增设诺贝尔经济学奖, 由瑞典国家银行提供资金, 1969 年第一次颁奖。

硝酸甘油 (炸药) 于 1846 年由意大利化学家 Ascanio Sobrero 发明。硝酸甘油极不稳定, 能引起爆炸。诺贝尔将硝酸甘油与惰性物质 (如二氧化硅) 混在一起, 使其由液态变成半固体状 (称达纳炸药), 于 1867 年获得专利。1875 年诺贝尔将硝酸甘油与火棉 (纤维素六硝酸酯) 混合起来, 制得胶状物质, 称为炸胶, 比达纳炸药有更强的爆炸力, 于 1876 年获得专利。1879 年英国的 W. Murrell 医生发现将此炸药稀释后可以转变成一种无爆炸性的物质, 并且该物质可作为防治心绞痛的药物。

虽然, 19 世纪的科学家已经掌握了硝酸甘油作为炸药的工作原理, 但却不清楚为什么它能治疗心绞痛。到 20 世纪 70 年代末, 研究者们发现硝酸甘油进入体内后, 能产生一种被称作一氧化氮 (NO) 的分子信号物质, 后者可以使血管周围的平滑肌细胞舒张, 血管扩张, 从而使缺血心肌恢复血液供应, 缓解临床症状, 从而揭开了硝酸甘油治疗心绞痛之谜。

在体外, NO 是一种具有潜在毒性并且不稳定的气体, 存在于闪电和汽车尾气中。在体内, 作为一种分子信号, NO 有十分重要的调节作用。它能在各种细胞和组织之间不断地接收和发出各种信号。局部使用能释放 NO 的药物, 可以防止局部细胞增生阻塞正在修复的动脉; 也可以协助免疫细胞杀伤病原菌和肿瘤细胞。

在诺贝尔去世的一个世纪后, 诺贝尔奖颁发给这三位研究体内信号系统的科学家, 他们使人们知道了具有爆炸性的硝酸甘油是如何缓解人体由心血管系统疾病引起的疼痛。

## 第二节 硫 醇

### 一、硫醇的结构与命名

硫醇 (mercaptan) 的结构通式为  $R-SH$ , 巯基 (mercapto) “ $-SH$ ” 为硫醇化合物的功能基。简单硫醇的命名, 只需在相应的醇名称中加上 “硫” 字。结构较复杂的硫醇,  $-SH$  作为取代基命名。例如:

$CH_3SH$   
甲硫醇  
methanethiol

$CH_3CH_2SH$   
乙硫醇  
ethanedithiol

$HSCH_2CH_2OH$   
2-巯基乙醇  
2-mercaptoethanol





## 二、硫醇的物理性质

硫醇大多易挥发且具有特殊臭味，即使量很少，气味也很明显。工业上常把低级硫醇作为臭味剂使用，如燃气中加入少量叔丁硫醇，一旦泄漏，就可起自动报警的作用。

因硫原子电负性比氧小，硫醇与水分子间形成氢键以及硫醇分子间形成氢键的能力都比醇弱，故较难溶于水；其沸点较同碳原子数的醇低，见表 7-4。

表 7-4 部分同碳原子数的硫醇和醇的沸点比较表

名称	化合物	沸点 (°C)	名称	化合物	沸点 (°C)
甲硫醇	CH <sub>3</sub> SH	6.2	甲醇	CH <sub>3</sub> OH	64.7
乙硫醇	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH	37	乙醇	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	78.3
丙硫醇	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SH	67	丙醇	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	97.8

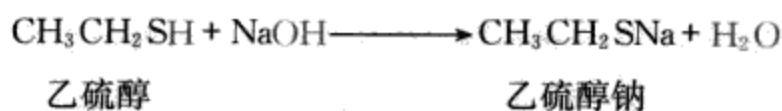
## 三、硫醇的化学性质

### (一) 硫醇的弱酸性

与氧原子相比，硫原子半径大，S—H 键的键长较 O—H 键长，易被极化。硫醇在水中能解离出质子而显酸性，其 pK<sub>a</sub> 为 9~12，具有弱酸性。

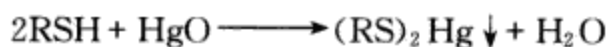


硫醇较难溶于水，易溶于氢氧化钠溶液，与氢氧化钠发生中和反应，生成溶于水的盐（硫醇钠）。例如：

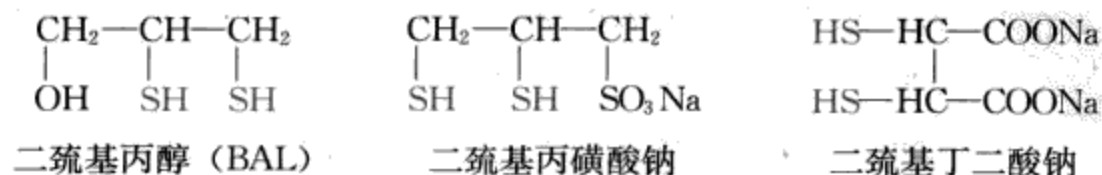


### (二) 硫醇与重金属作用

与无机硫化物类似，硫醇可与汞、银、铝等重金属盐或氧化物作用生成不溶于水的硫醇盐。



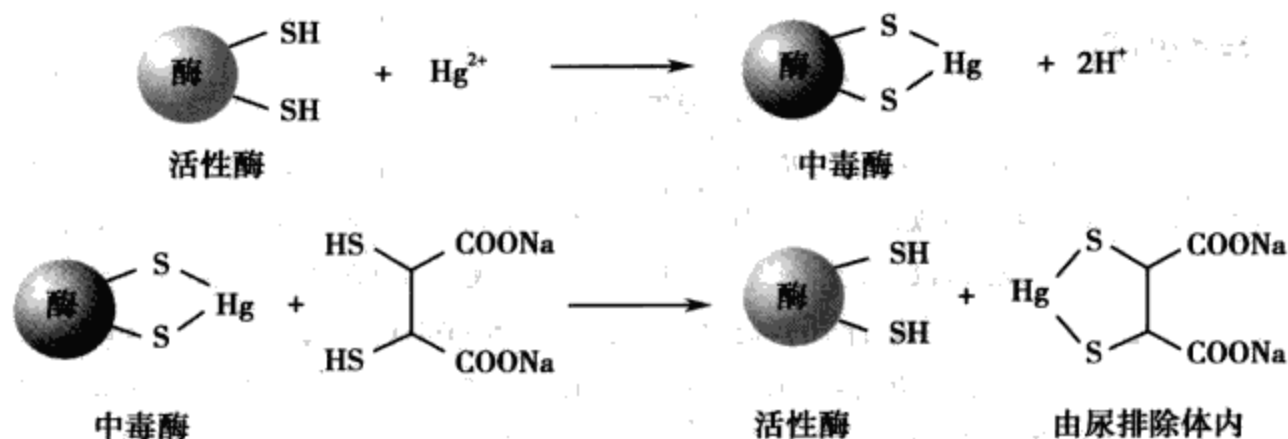
所谓重金属中毒，是体内许多酶（如琥珀酸脱氢酶、乳酸脱氢酶等）上的巯基与铅、汞等重金属发生了上述反应，使其变性失活而丧失正常的生理功能所致。医药上某些含巯基化合物利用硫醇的这一性质，作为重金属中毒的解毒剂。例如：



这些解毒剂与金属离子的亲和力较强，它们不仅能与进入体内的重金属离子结合成不易解离的无毒配合物由尿排出体外，以保护酶系统，而且还能夺取已经与酶结合的重金属离子，使酶的活性恢复，从而达到解毒的目的。但若酶的巯基与重金属离子结合过久，酶



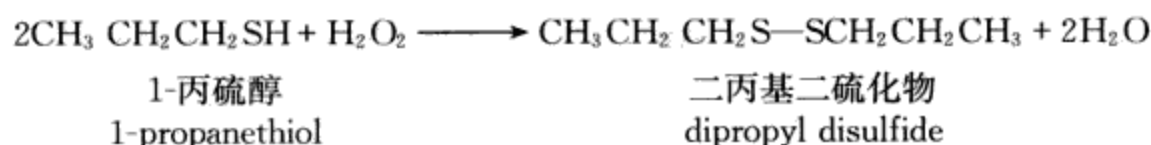
已失活性则难以恢复，故重金属中毒需尽早用药抢救。重金属解毒剂的作用过程见图 7-2 所示如下：



●图 7-2 重金属解毒剂的作用过程示意图

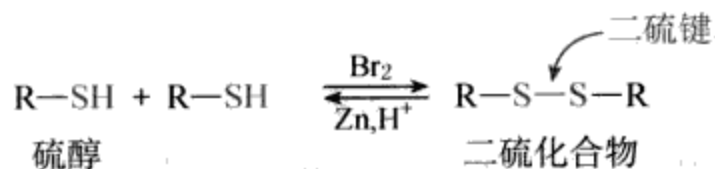
### (三) 硫醇的氧化反应

硫醇极易被氧化。在稀的过氧化氢、碘及空气中氧的作用下，硫醇就能被氧化成二硫化物 (disulfide)。例如：



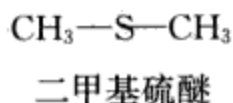
此反应可以定量地进行，因此可用于测定巯基化合物的含量。

二硫化物 (bisulfide) 分子中的 “—S—S—” 化学键称为二硫键 (disulfide bond)。二硫化物与过氧化物结构类似，但更稳定。二硫化物在一定的条件下又可被还原为原来的硫醇。这是一个可逆反应。例如：

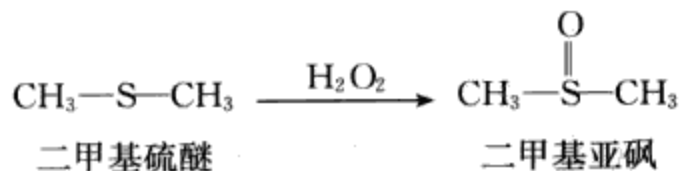


硫醇与二硫化物之间的转换，在生物化学上是非常重要的，大多数多肽和蛋白质都含有能形成二硫键桥的游离巯基-SH，它们都是以形成二硫键将肽链连接起来，这样有助于稳定蛋白质的三维结构。

硫原子与两个烃基直接相连的化合物称为硫醚，结构通式为：R—S—R。例如：



硫醚也较容易被化学试剂氧化。例如，在室温条件下，二甲基硫醚就能被过氧化氢氧化生成二甲基亚砷。



在医学和药学等领域中，二甲基亚砷是一种不可缺少的化学试剂。



## 自问材料

## 二甲基亚砜

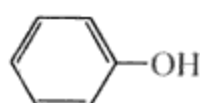
二甲基亚砜 (dimethyl sulfoxide, DMSO) 是一种无色的透明液体。凝固点  $18.45^{\circ}\text{C}$ ；沸点  $189^{\circ}\text{C}$ 。DMSO 具有高极性、高吸湿性，能与水、乙醇、丙酮、醚、苯和氯仿等溶剂混溶。DMSO 既能溶解水溶性物质，又能溶解脂溶性物质，俗称“万能溶媒”。DMSO 吸湿性强，在  $20^{\circ}\text{C}$  时相对湿度 60%，可吸收相当于本身重量的 70% 的水分。2.16% 的 DMSO 水溶液与血液等渗。

DMSO 是医学和药学等研究中的一种非常有用的助溶剂和试剂；可用于中药萃取以及外用药剂及药膏中。DMSO 对皮肤有较强的穿透力，可作载体成为某些药物的透皮促进剂，比如 DMSO 可增加醋酸地塞米松、睾酮、肝素、维生素类、水杨酸、胰岛素等药物的透皮吸收。DMSO 基本无毒，但由于穿透皮肤的能力强，因此在使用过程中需戴手套，以防有毒物质以 DMSO 为载体进入机体。

## 第三节 酚

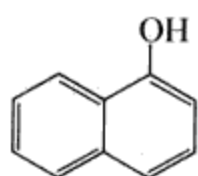
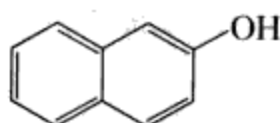
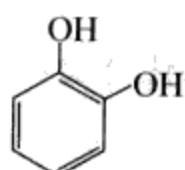
## 一、酚的结构、分类和命名

酚类是羟基与苯环直接相连的一类化合物，可用通式  $\text{Ar}-\text{OH}$  表示。酚类中的羟基称为酚羟基。苯酚 (phenols)，俗称石炭酸是结构最简单的酚。



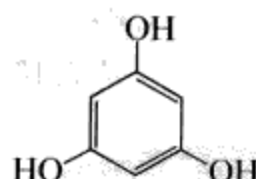
苯酚

酚的分类：根据芳烃基的不同，可分为苯酚类和萘酚类等，其中萘酚因羟基位置不同，有  $\alpha$  和  $\beta$  之分；根据芳环上含羟基的数目，可分为一元酚、二元酚和三元酚等，含有两个以上酚羟基的酚统称为多元酚。

 $\alpha$ -萘酚 $\beta$ -萘酚

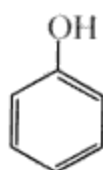
邻-苯二酚

(儿茶酚 catechol)

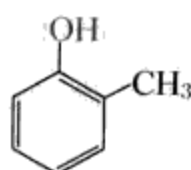


均-苯三酚

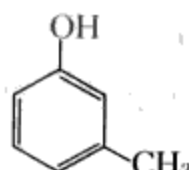
一取代的酚，通常以苯酚为母体，用邻、间、对 (o-, m-, p-) 标明取代基的位置。例如：



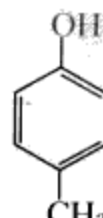
苯酚



邻甲苯酚



间-甲苯酚



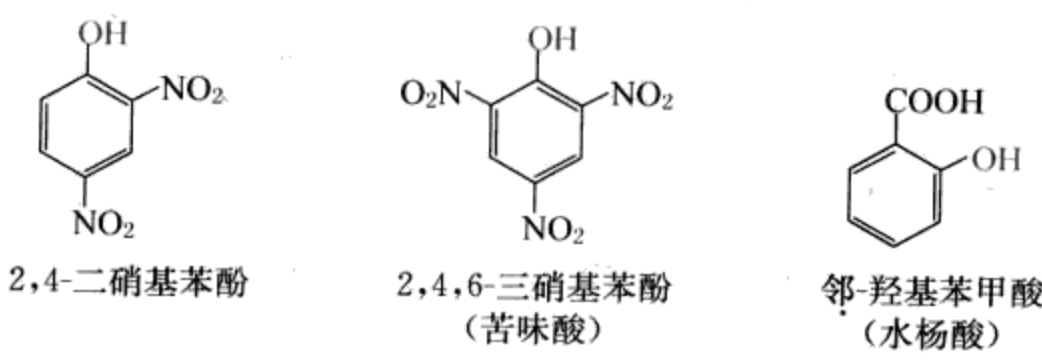
对-甲苯酚

甲酚 (三种甲苯酚异构体的混合物) 的皂溶液俗称来苏儿 (Lysol)，也称煤酚皂液。



临床上用作消毒剂，2.5%的煤酚皂液，30min 可杀灭结核杆菌。

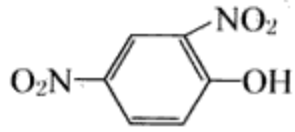
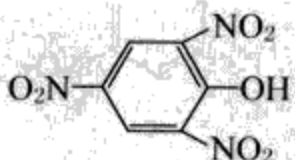
对于结构较复杂的酚，可用阿拉伯数字标明取代基的位置；也有的将酚羟基作为取代基命名；有些酚类化合物习惯用俗名（括号内的名称）。例如：



二、酚的物理性质

酚类化合物室温下大多数为结晶性固体，少数烷基酚（如甲酚）为高沸点的液体；酚羟基能与水分子之间形成氢键，但由于烃基（亲脂性）部分较大，游离酚类化合物在水中的溶解度都比较小，可溶于乙醇、乙醚、苯等有机溶剂；酚类与醇一样能形成分子间氢键，一般都具有高沸点；部分常见酚类化合物的物理常数，见表 7-5。

表 7-5 部分常见酚类化合物的物理常数

名 称	英文名	结构式	熔点/℃	沸点/℃	溶解度 (g · 100mL <sup>-1</sup> 水)	pK <sub>a</sub>
苯酚	Phenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	43	182	9.3	9.89
邻甲苯酚	2-Methylphenol	o-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	30	191	2.5	10.20
间甲苯酚	3-Methylphenol	m-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	11	201	2.6	10.01
对甲苯酚	4-Methylphenol	p-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	35.5	201	2.3	10.17
邻氯苯酚	2-Chlorophenol	o-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	8	176	2.8	8.11
间氯苯酚	3-Chlorophenol	m-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	33	214	2.6	8.80
对氯苯酚	4-Chlorophenol	p-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	43	220	2.7	9.20
邻硝基苯酚	2-Nitrophenol	o-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	45	217	0.2	7.17
间硝基苯酚	3-Nitrophenol	m-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	96	/	1.4	8.28
对硝基苯酚	4-Nitrophenol	p-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	114	279	1.7	7.15
2,4-二硝基苯酚	2,4-Dinitrophenol		133	分解	0.56	3.96
2,4,6-三硝基苯酚 (苦味酸)	2,4,6-Trinitrophenol (picric acid)		122	分解 (300℃爆炸)	1.40	0.38 (强酸)

三、酚的化学性质

由于酚类的羟基是与苯环直接相连，也就是说酚羟基是与 sp<sup>2</sup> 杂化碳原子键合。因此酚类化合物有许多化学性质不同于醇。例如苯酚具有弱酸性，容易发生卤代、硝化和磺化

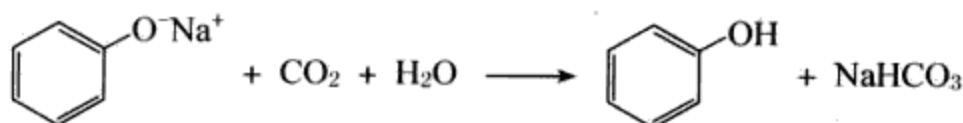
等亲电取代反应；苯酚的 C—O 键不易断裂。

### (一) 酚的酸性与成盐

酚类化合物一般显弱酸性。苯酚能与氢氧化钠反应生成易溶于水的苯酚钠。



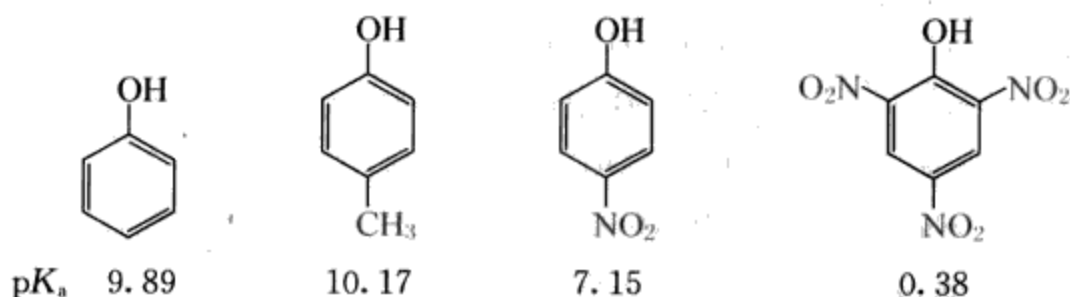
苯酚的酸性 ( $\text{pK}_a=9.89$ ) 比碳酸 ( $\text{pK}_a=6.35$ ) 弱, 若向苯酚钠溶液中通入二氧化碳, 苯酚就游离出来。



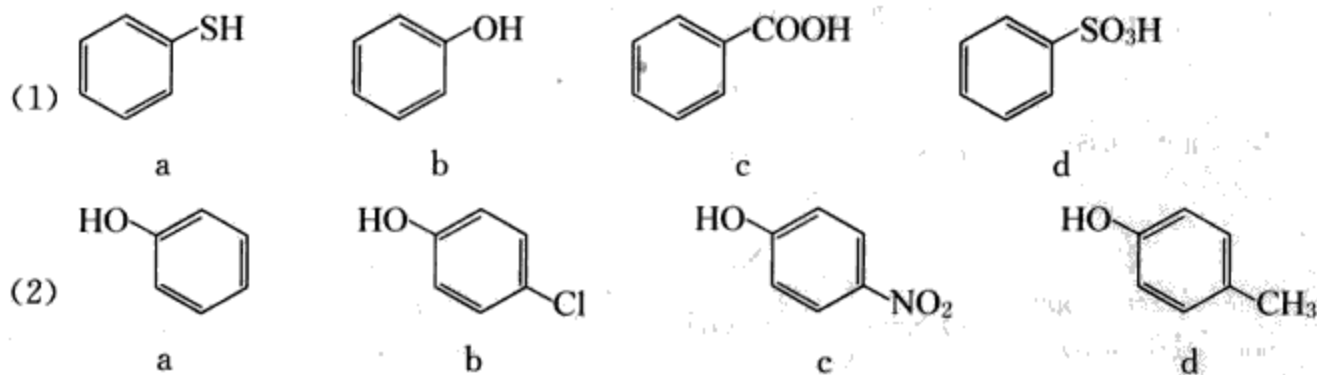
利用酚的弱酸性和成盐的性质，可将酚类与混杂的其他近中性有机物（如环己醇，硝基苯等）分开。

问题 7-2 如何利用酸性差异分离对硝基甲苯与对甲基苯酚的混合物?

取代酚类化合物酸性的强弱与苯环上取代基的种类、数目等有关。以取代苯酚为例，当吸电子取代基（如， $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{X}$ 等）取代时，可降低苯环的电子云密度，使酚的酸性加强；当斥电子取代基（如， $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 等）取代时，可增加苯环的电子云密度，使酚的酸性减弱。例如，硝基酚的酸性比苯酚强，甲基酚的酸性比苯酚弱。



问题 7-3 试将下列化合物,按酸性由强到弱排列顺序。

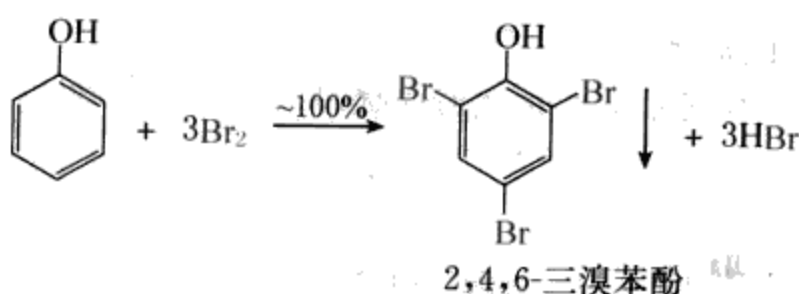


## (二) 亲电取代反应

酚羟基是一个邻、对位定位基，能活化苯环，使苯环上的电子云增加。因此苯酚很容易发生卤代、硝化和磺化等亲电取代反应。

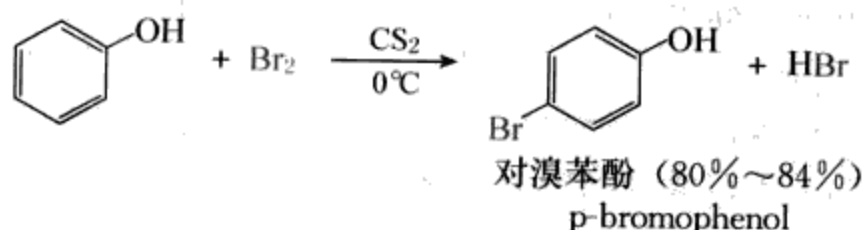
1. 卤代反应 苯酚水溶液与溴水可立即作用, 生成 2,4,6-三溴苯酚 (tribromophenol) 的白色沉淀。



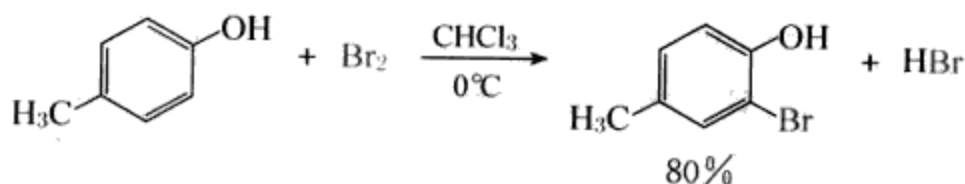


此反应非常灵敏，即使很稀的苯酚溶液 ( $10\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )，也能与溴水产生明显的浑浊现象，因此可用此反应检验部分酚类化合物。

若使用非极性溶剂（如，二硫化碳），并在低温下，苯酚与溴反应，可得到一溴取代物。



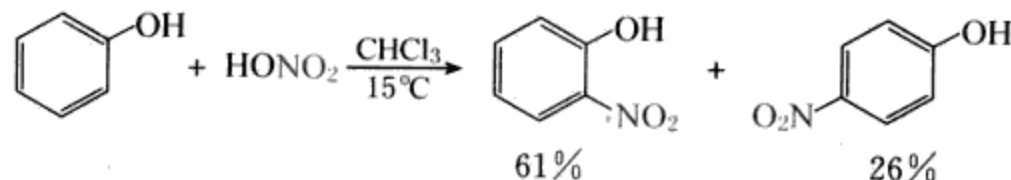
当苯酚对位有取代基时，如选择低温和低极性溶剂，可得到邻位取代物。例如：



2. 硝化反应 苯酚与稀硝酸反应可生成邻硝基苯酚和对硝基苯酚。

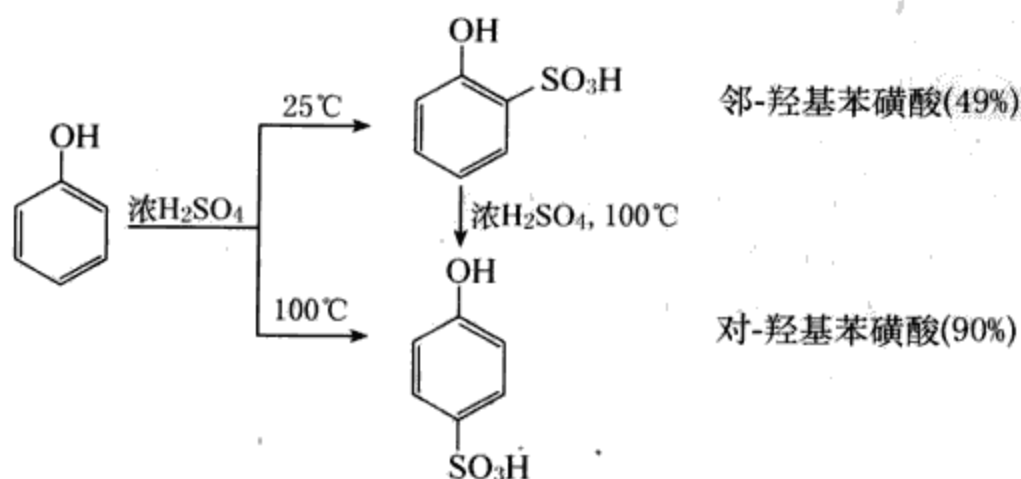


若选择低温和低极性溶剂，苯酚硝酸反应主要生成对硝基苯酚。



邻硝基苯酚和对硝基苯酚异构体之间可以通过水蒸气蒸馏将它们分开，这是由于对硝基苯酚分子之间氢键形成缔合分子，其挥发性小，不能随水蒸出；而邻硝基苯酚通过分子内氢键，形成六元环状螯合物，阻碍其与水形成氢键，水溶性降低，挥发性增大，能随水蒸出。

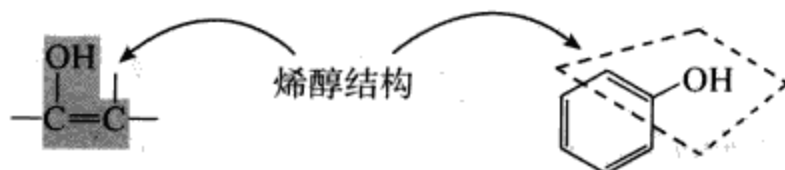
3. 磺化反应 苯酚与硫酸反应，在  $25^\circ\text{C}$  时主要生成邻羟基苯磺酸（受速率控制）；在  $100^\circ\text{C}$  时主要生成对羟基苯磺酸（受平衡控制）。





### (三) 酚与三氯化铁的显色

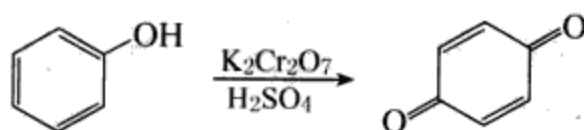
当羟基连在碳碳双键的碳原子上时就形成烯醇，实际上酚类化合物就是一种特殊的烯醇式结构：



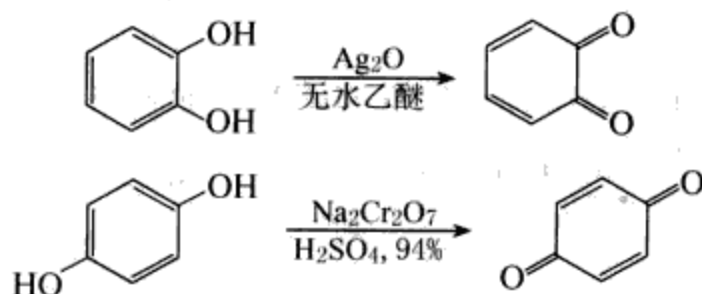
具有烯醇式结构的化合物都可与三氯化铁水溶液发生呈色反应。例如：苯酚与三氯化铁水溶液发生反应，使溶液呈蓝紫色；间苯二酚、1,3,5-苯三酚呈紫色；甲苯酚呈蓝色；邻苯二酚和对苯二酚分别呈绿色和暗绿色；1,2,3-苯三酚则呈红色。

### (四) 酚的自氧化反应

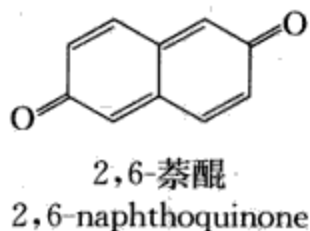
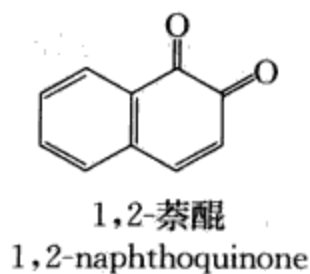
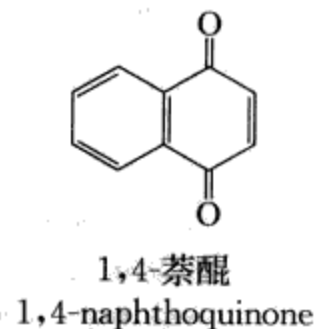
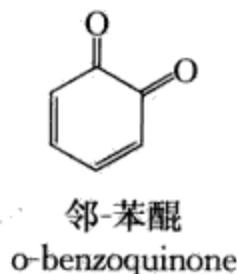
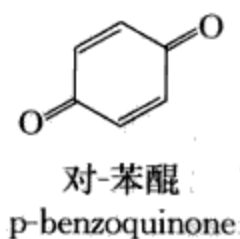
酚类化合物很容易被氧化，产物很复杂。例如苯酚为无色晶体，在空气中慢慢会被氧化，颜色逐渐变深。如用重铬酸钾和硫酸作氧化剂，苯酚可被氧化成对苯醌。



多元酚就更容易被氧化，其产物为醌类化合物，例如：

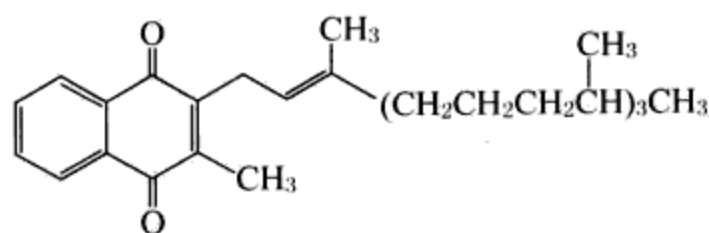
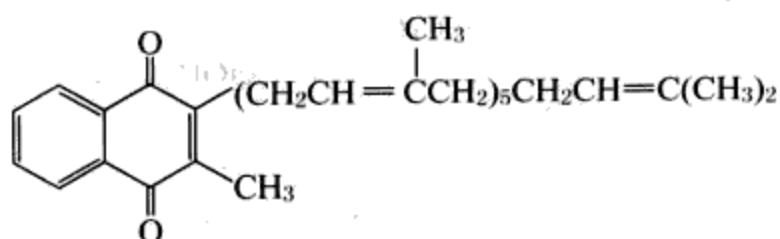


从结构上看，醌 (quinone) 属于具有共轭体系的环己二烯二酮类化合物，不具有芳香性。常见的醌类化合物有苯醌、萘醌、蒽醌及其衍生物等，例如：



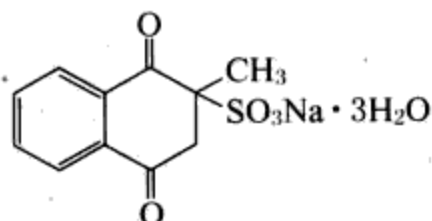
醌类化合物大都具有颜色，存在于多种植物色素、染料及指示剂中。

临床上用作止血剂的维生素 K (vitamin K) 为 1,4-萘醌的衍生物。其天然存在的为维生素 K<sub>1</sub> 和 K<sub>2</sub>，前者为黄色油状液体，后者为黄色结晶。二者差别只在于侧链有所不同，即

维生素 K<sub>1</sub>维生素 K<sub>2</sub>

维生素 K<sub>1</sub> 和 K<sub>2</sub> 广泛存在于自然界中, 比如绿色植物 (如苜蓿、菠菜等)、蛋黄、肝脏等含量丰富。

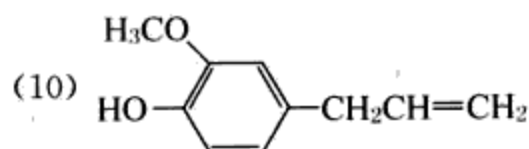
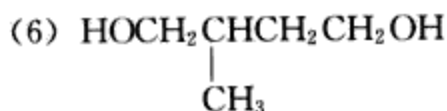
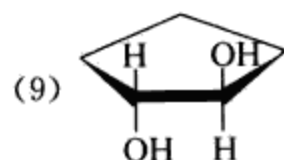
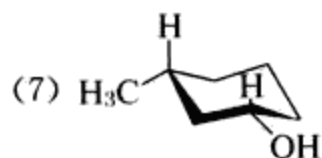
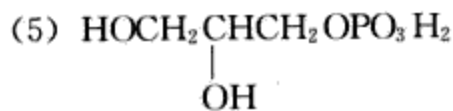
维生素 K<sub>3</sub> 是人工合成品, 可溶于水, 其结构为:



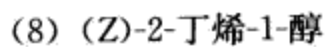
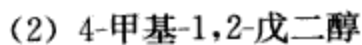
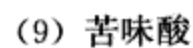
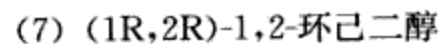
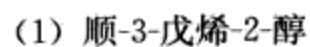
由于维生素 K<sub>3</sub> 具有与维生素 K<sub>1</sub> 和 K<sub>2</sub> 相似的基本结构, 因而也具有止血作用。

## 习 题

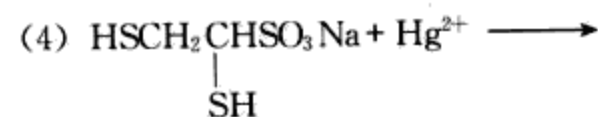
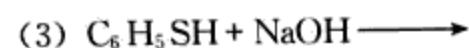
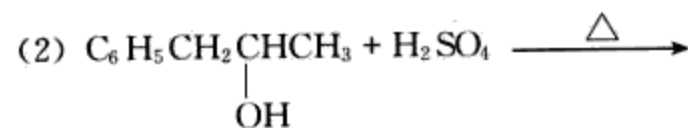
7-4 命名下列化合物:

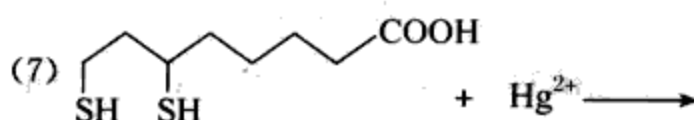
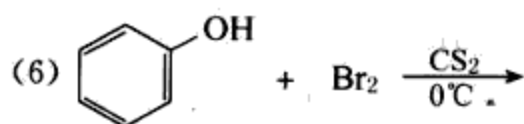
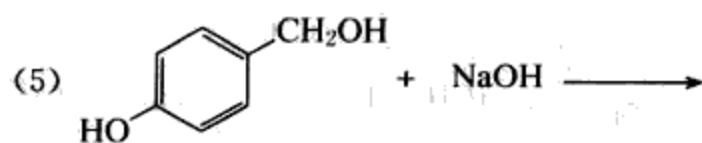


7-5 写出下列化合物的结构式:



7-6 完成下列反应式, 写出主要产物的结构式:





7-7 请写出分子式为  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  的脂肪醇的所有异构体的结构 (包括对映体), 并用系统命名法命名。

7-8 鉴别下列各组化合物:

(1) 1-戊醇与 2-戊烯-1-醇

(2) 正丁醇与叔丁醇

(3) 对苯酚与苯甲醇

(4) 1,2-丙二醇与 1,3-丙二醇

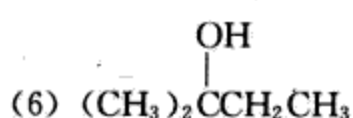
7-9 写出下列各醇在酸催化下脱水生成的主要产物名称。

(1) 2-甲基-3-戊醇

(2) 1-苯基-2-丁醇

(3) 2,3-二甲基-2-丁醇

(4) 1-甲基环己醇



7-10 具有 R-构型化合物 A 的分子式为  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ , A 与 NaOH 不反应; 与金属钠反应放出氢气; 与  $\text{KMnO}_4$  的酸性溶液反应可得甲酸和化合物 B (分子式为  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ )。A 与浓硫酸共热只生成化合物 C (分子式为  $\text{C}_8\text{H}_8$ )。将 C 与  $\text{KMnO}_4$  的酸性溶液反应也可得甲酸和化合物 B (分子式为  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ )。试写出 A、B 和 C 的结构式。

(余 瑜)

## 第八章 醚和环氧化合物

醚 (ethers) 是两个烃基通过氧原子连接起来的化合物。环氧化合物 (epoxides) 多指含有三元环的醚及其衍生物。醚的化学性质较稳定, 有些醚常用作有机溶剂、冷冻剂、香精和麻醉剂等。最简单的环氧化合物—环氧乙烷为高效灭菌剂, 临床用于医疗器械消毒。

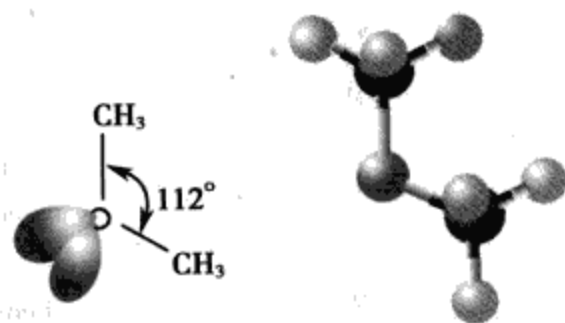
### 第一节 醚

#### 一、醚的结构和命名

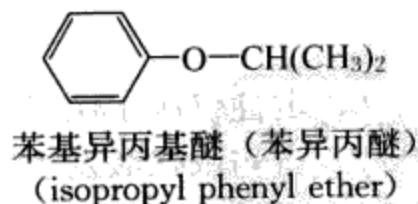
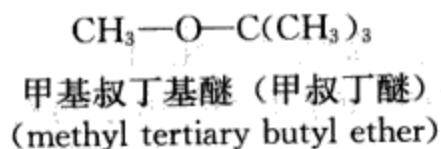
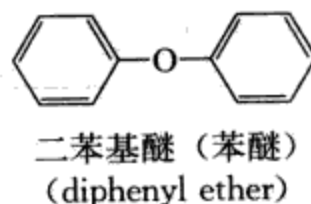
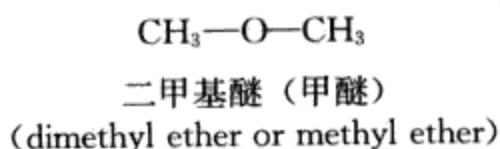
醚可看作是水分子中的氢原子被两个烃基取代的化合物, 其通式为  $R-O-R$  ( $R'$ )、 $Ar-O-R$  或  $Ar-O-Ar$  ( $Ar'$ )。醚键  $\left[ \begin{array}{c} | \\ -C-O-C- \\ | \end{array} \right]$  可视为醚的官能团。醚键中的氧为  $sp^3$ , 杂化键角约为  $110^\circ$ 。甲醚的结构见图 8-1。

醚的分子中与氧原子相连的两个烃基相同为单醚 (simple ether); 两个烃基不同为混醚 (complex ether); 两个烃基中有一个或两个是芳香烃基的为芳香醚 (aromatic ether)。氧原子和碳原子结合成的环状化合物, 通常称为环醚 (cyclic ether)。

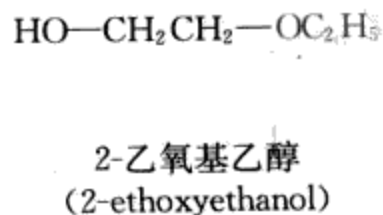
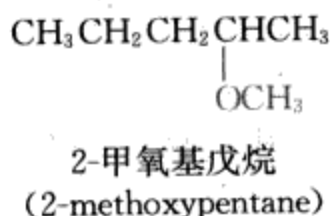
简单的醚常用普通命名法命名。醚的普通命名法是以与氧原子相连的烃基来命名的, 在烃基名称之后加上“醚”字即可。命名单醚时, 通常将“二”字省略; 命名混醚时, 两个烃基按先小基团后大基团原则命名; 命名芳香醚时, 一般将芳烃基放在烷基前面。英文命名则按字母顺序。例如:



●图 8-1 甲醚的结构

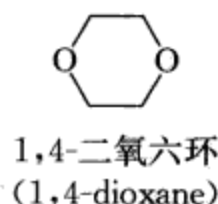


结构较复杂的醚常用系统命名法命名。醚的系统命名法是以小基团烷氧基作为取代基, 大基团烃基为母体来命名。例如:



环醚多用俗名。例如:

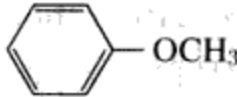
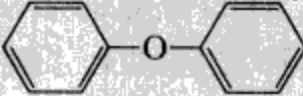






## 二、醚的物理性质

常温下，甲醚和甲乙醚是气体，其他多数醚为无色液体，有特殊气味。低级醚很易挥发，所形成的蒸气易燃，使用时要特别注意安全。醚与醇不同，在分子中没有直接与氧相连的氢，故不会形成分子间氢键，沸点比同分子量的醇为低，而与相应的烷烃接近。如甲醚的沸点为  $-24^{\circ}\text{C}$ ，乙醇的沸点为  $78.4^{\circ}\text{C}$ ；乙醚的沸点为  $34.8^{\circ}\text{C}$ ，正丁醇的沸点为  $117.8^{\circ}\text{C}$ ，正戊烷的沸点为  $36.1^{\circ}\text{C}$ 。一般高级醚难溶于水，低级醚在水中溶解度与相对分子质量接近的醇相近，这是由于醚键中的氧原子能与水形成氢键的缘故。常见醚的物理常数见表 8-1。

表 8-1 一些醚的物理常数

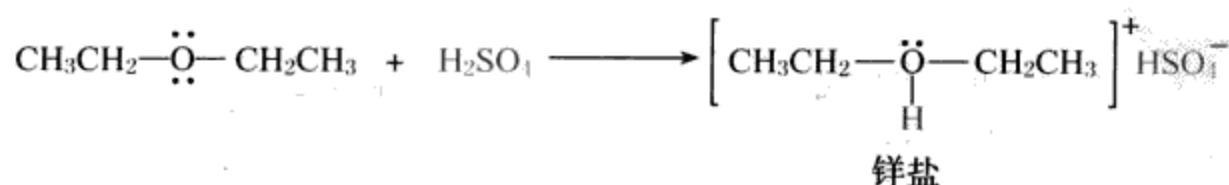
名称	英文名	结构式	熔点 ( $^{\circ}\text{C}$ )	沸点 ( $^{\circ}\text{C}$ )	密度 ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )
甲醚	dimethyl ether	$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	$-140$	$-24$	
乙醚	diethyl ether	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	$-116$	$34.6$	$0.734$
苯甲醚 (茴香醚)	methylphenyl ether (anisole)		$-37$	$154$	$0.966$
二苯醚	diphenyl ether		$27$	$258$	$1.075$
1,4-二氧六环	1,4-dioxane		$11$	$101$	$1.034$
四氢呋喃	tetrahydrofuran		$-108$	$66$	$0.889$

## 三、醚的化学性质

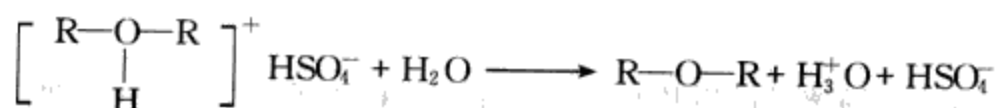
醚较稳定，其稳定性仅次于烷烃。醚不能与强碱、稀酸、氧化剂、还原剂或活泼金属反应。在一定条件下可与浓强酸发生反应，反应与醚氧原子上的孤电子对有关。

### (一) 醚的质子化：铯盐的形成

醚由于氧原子上带有孤电子对，可作为一种 Lewis 碱，能与强酸中的  $\text{H}^+$  结合，形成类似盐类结构化合物——铯盐 (oxonium salt)。因为，醚接受质子的能力很弱，必须与浓强酸才能生成铯盐。例如：



醚的铯盐不稳定，遇水分解，恢复成原来的醚。

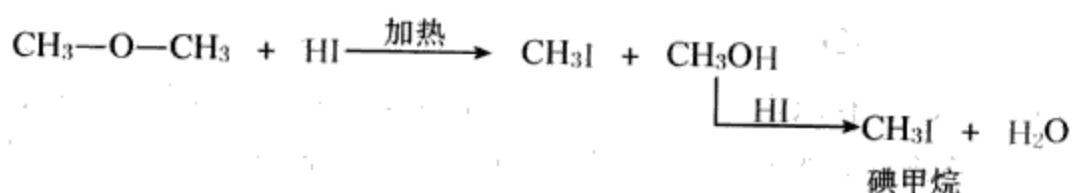


铎盐

由于醚与冷强酸能生成铎盐,因此醚能溶于冷的浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,而烷烃或卤代烃与浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  不反应,也不溶于其中。利用醚的这一特性,可作为鉴别醚与烷烃或卤代烃的一种简便方法。

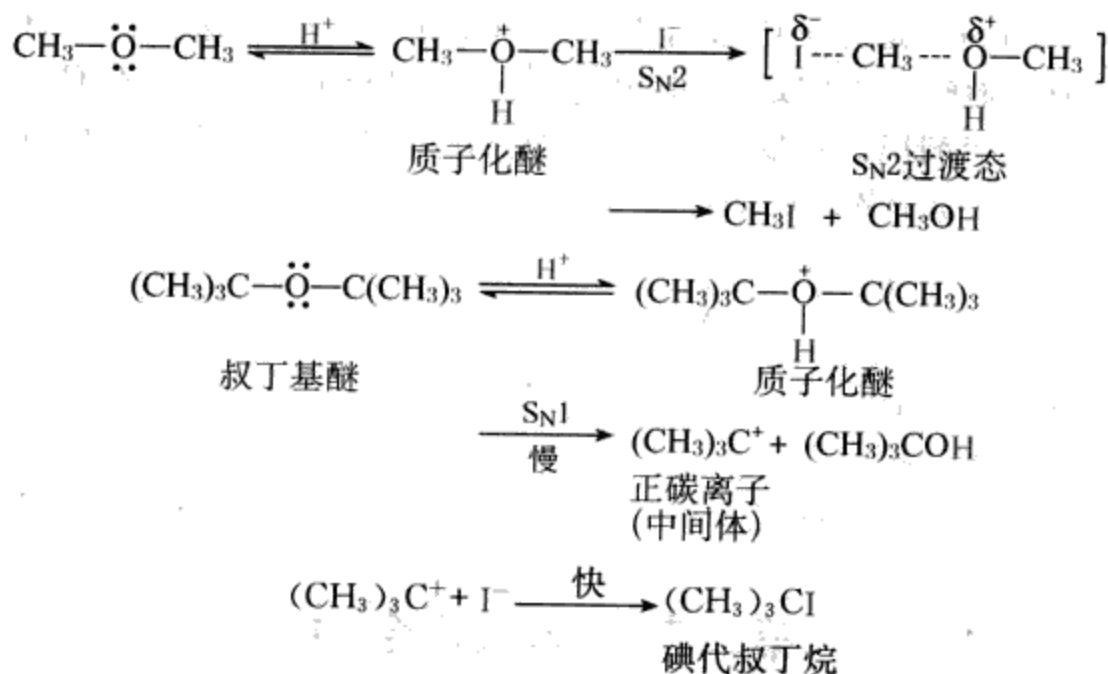
## (二) 醚键的断裂

在加热条件下,醚与氢碘酸反应能使醚键断裂,生成醇和碘代烷,生成的醇可进一步与过量的氢碘酸反应生成碘代烷。例如:

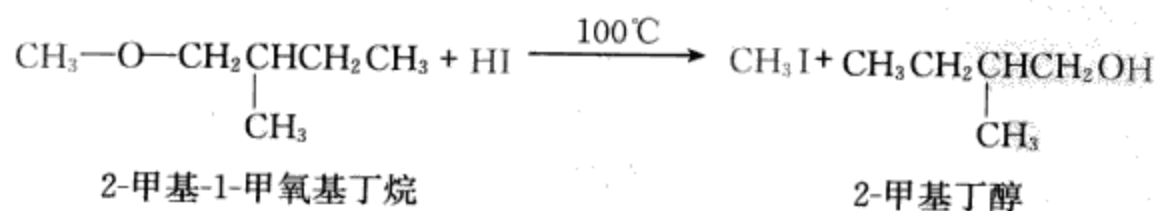


氢溴酸和盐酸也可以进行上述反应,但因二者没有氢碘酸活泼,需用浓酸和较高的反应温度。

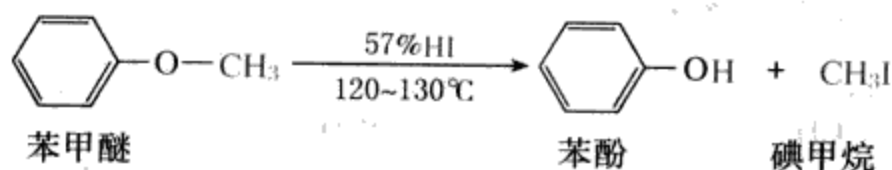
醚键的断裂反应是属于一种亲核取代反应,首先是醚的质子化,形成质子化醚。然后亲核试剂 ( $\text{X}^-$ ) 对质子化醚起亲核性进攻,生成卤代烷和醇。醚的烷基结构决定于反应机制,通常伯烷基醚易按  $\text{S}_{\text{N}}2$  机制进行,叔烷基醚易按  $\text{S}_{\text{N}}1$  机制进行。例如:



当醚键上连有两个不同伯烷基的混醚与氢卤酸反应时,反应主要按  $\text{S}_{\text{N}}2$  机制进行,亲核试剂优先进攻空间位阻较小基团醚键的碳原子,反应的结果一般是较小的烷基生成卤代烷,较大的烷基生成醇。例如:



芳基烷基醚发生醚键断裂反应,键断裂是发生在烷基与氧之间,生成卤代烷和酚。例如:



二苯基醚的醚键很稳定,通常不易与氢卤酸发生醚键的断裂反应。

问题 8-1 用无水 HBr 断裂有旋光性的甲基仲丁基醚时，产生溴甲烷和仲丁醇；仲丁醇的构型和旋光性与原来有旋光性的反应物的构型相同，为什么？

### (三) 过氧化物的生成

烷基醚在空气中久置， $\alpha$ -碳上的氢可被氧化，生成醚的过氧化物。例如：



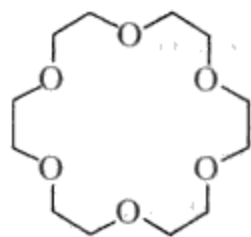
乙醚

过氧化乙醚

过氧化物 (peroxide) 不稳定，受热容易分解而发生爆炸，因此在蒸馏醚的时应避免蒸干，以防发生爆炸事故。检验醚中是否有过氧化物的一种简便方法是：将少量醚与酸性碘化钾一起振摇，如有过氧化物存在，则无色的  $\text{I}^-$  会被氧化成棕色的  $\text{I}_2$ ，其遇到淀粉试纸呈蓝色。若乙醚中有过氧化物存在，在蒸馏醚之前，可加入硫酸亚铁或亚硫酸钠等还原剂一起小心振摇，除去过氧化物。储存醚时，应放在棕色瓶中。

## 四、冠醚

冠醚 (crown ether) 是分子中含有多个  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$  结构单元的大环多醚，因其立体结构像王冠，故称冠醚。冠醚是 20 世纪 70 年代发展起来的一类有价值的试剂，它有助于溶解无机盐于有机溶剂里。冠醚的命名以 “x-冠-y” 表示，x 代表构成环的碳和氧原子总数，y 代表环中的氧原子数。例如：



18-冠-6

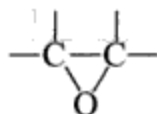


15-冠-5

## 第二节 环氧化合物

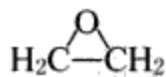
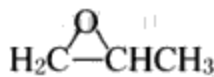
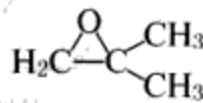
### 一、环氧化合物的结构与命名

环氧化合物 (epoxides) 是指含有三元环的醚及其衍生物。



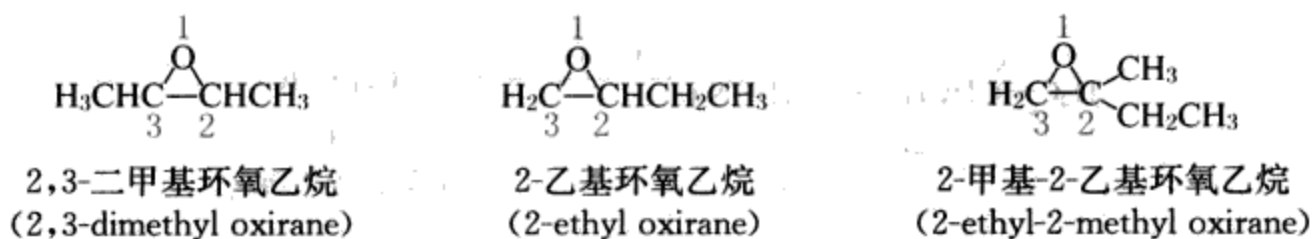
环氧化合物的环

环氧化合物的普通命名法是根据相应的烯烃称为 “氧化某烯”。最简单的环氧化合物是氧化乙烯又称为环氧乙烷。例如：

氧化乙烯 (环氧乙烷)  
(ethylene oxide)氧化丙烯  
(propylene oxide)氧化异丁烯  
(isobutyl oxide)



环氧化合物的系统命名法通常将母体命名为“环氧乙烷”，三元环中氧原子编号为1。  
例如：

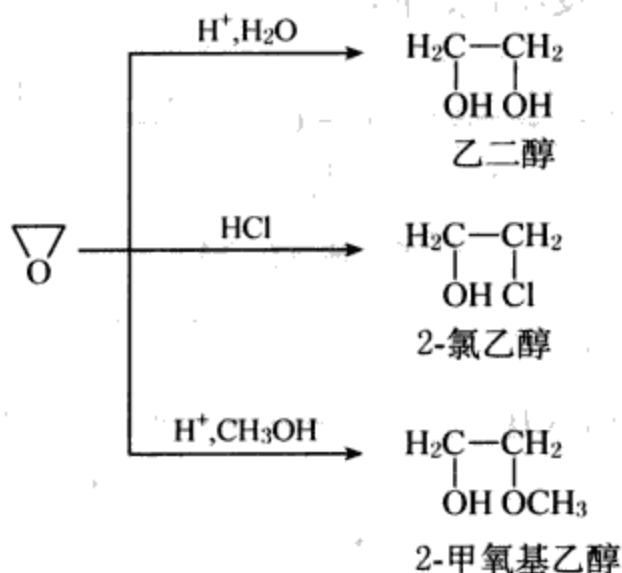


## 二、环氧化合物的开环反应

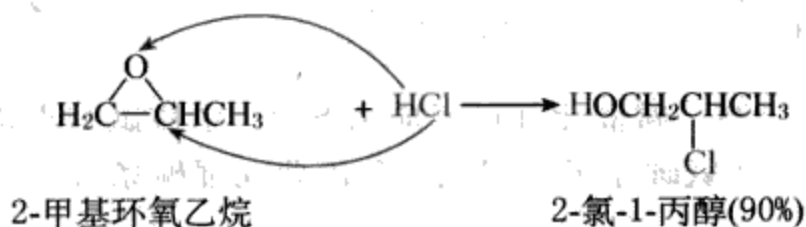
醚较稳定，环氧化合物由于三元环张力较大易开环，具有高度活泼性。在酸碱催化下，易与许多试剂作用，发生开环反应（opening of ring reaction）。

### （一）酸催化开环反应

在稀酸条件下，环氧化合物的环被打开，生成相应的开环产物。例如：

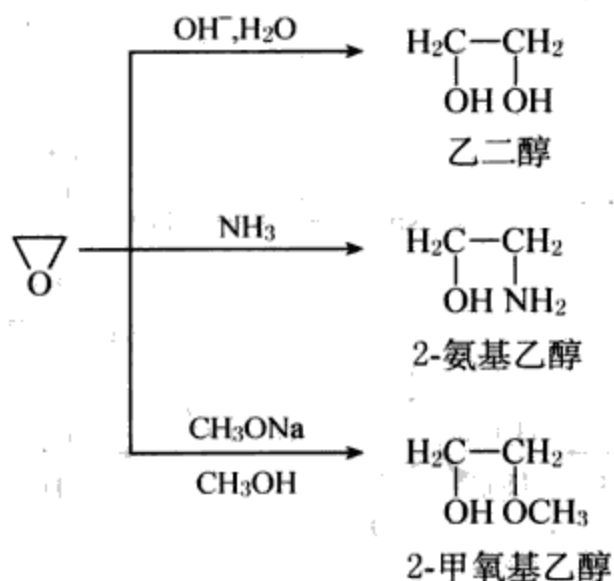


当环氧化合物是非对称的，在酸催化下进行开环反应，亲核试剂主要进攻取代基较多的环氧碳原子。例如：

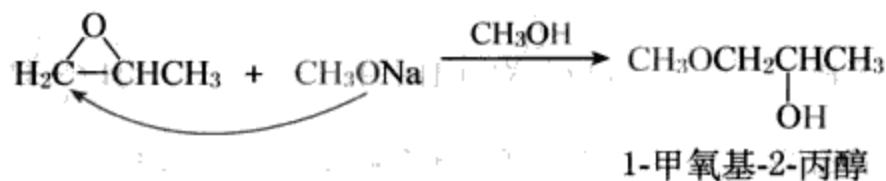


### （二）碱催化开环反应

环氧化合物在强碱作用下，环被打开，生成相应的加成产物。例如：



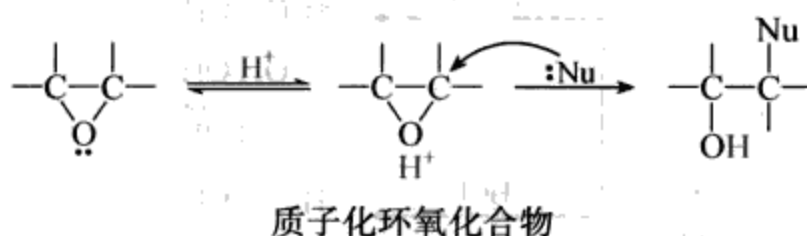
当环氧化合物是非对称，在碱性条件或与强亲核试剂反应，亲核试剂主要进攻取代基较少的环氧碳原子。例如：



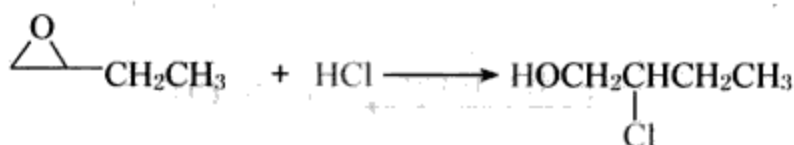
问题 8-2 写出 2-乙基环氧乙烷与下列试剂反应的主要产物：(1) 甲醇和硫酸；(2) 甲醇和甲醇钠；(3) 苯胺。

### (三) 环氧化合物开环反应机制

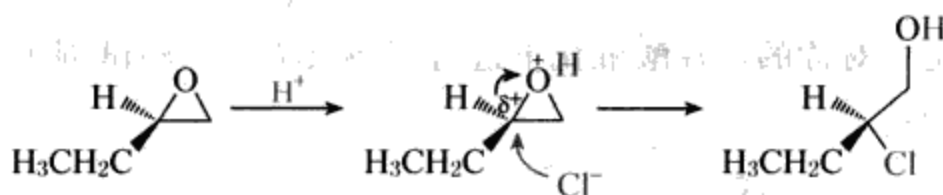
1. 酸催化开环反应机制 环氧化合物的开环反应是属于亲核取代反应。环氧化合物在酸性条件下（倾向  $\text{S}_{\text{N}}1$  机制），环氧化合物首先质子化生成质子化环氧化合物，然后亲核试剂进攻质子化环氧化合物取代基较多的环氧碳原子（protonated epoxide），质子化环氧化合物迅速开环生成产物。反应式如下：



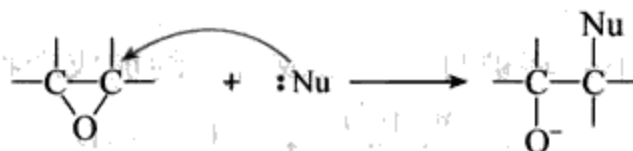
例如：



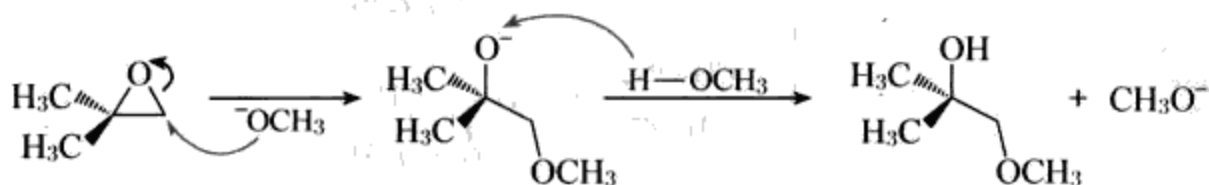
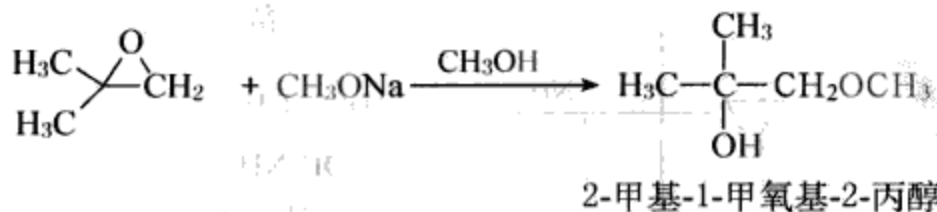
反应过程：



2. 碱催化开环反应机制 碱催化开环反应为  $\text{S}_{\text{N}}2$ ，亲核试剂直接进攻环氧化合物位阻较小（即取代基较少）的环氧碳原子，因此开环需要在强碱条件下或强亲核试剂。反应式如下：



例如：

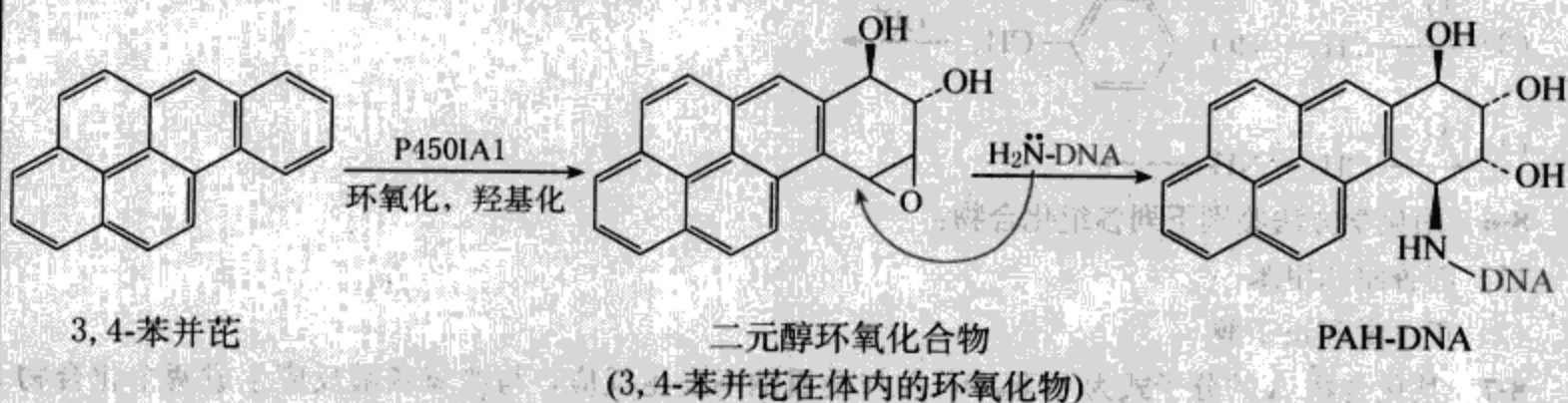




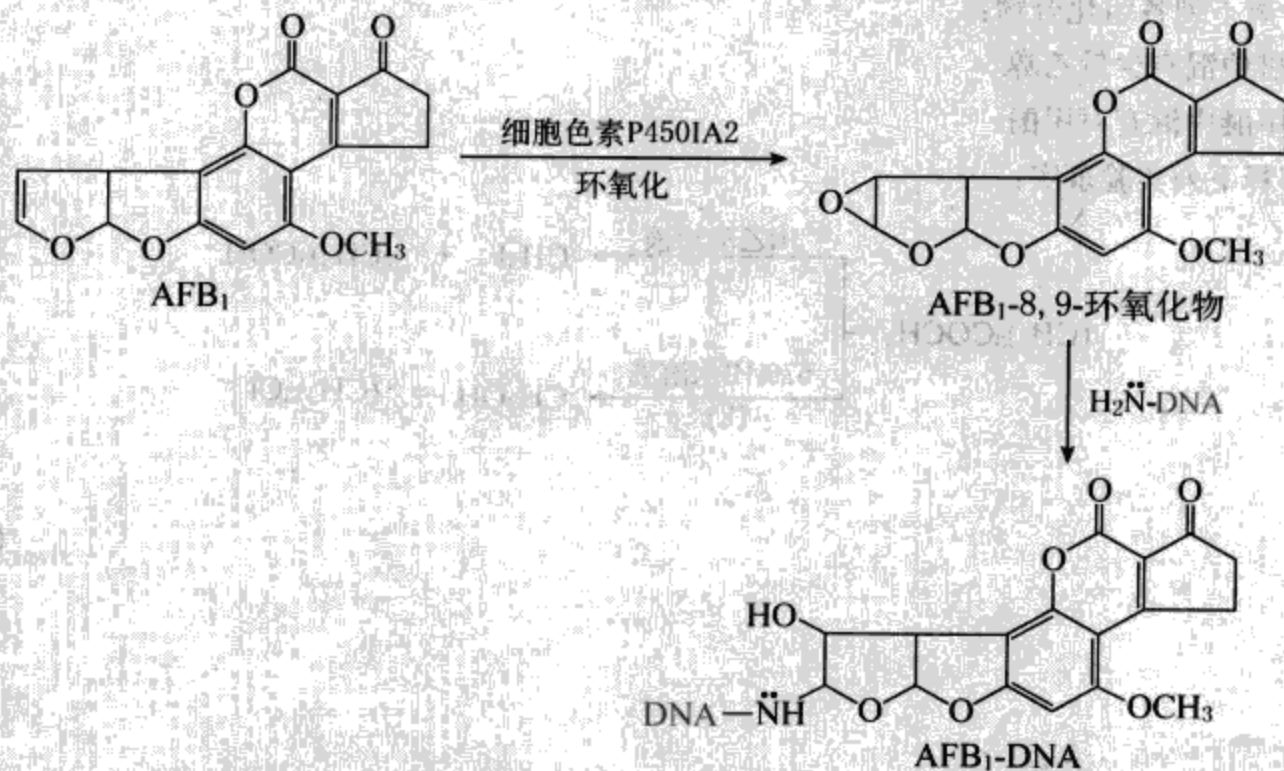
## 自问材料

## 环氧化与多环芳香烃的致癌性

在机体细胞中细胞色素 P450 的单加氧酶与多环芳香烃(PAH'S)作用易发生环氧化和羟基化,形成环氧化合物。由于环氧化合物的高度活泼性,易与 DNA 分子中的游离氨基结合,从而引起细胞变异。例如已知致癌物——3,4-苯并芘的致癌作用过程中是先发生环氧化和羟基化,形成环氧化合物。

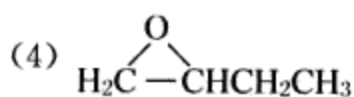
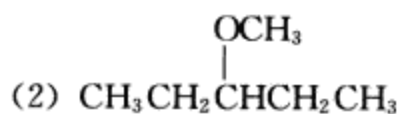
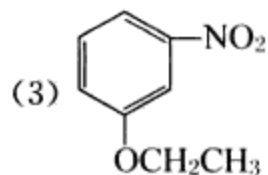


黄曲霉毒素 B<sub>1</sub> (aflatoxin B<sub>1</sub>) 简称 AFB<sub>1</sub>, 它是人们熟知的强致癌物, 其致癌作用过程与 3,4-苯并芘类同:



## 习 题

8-3 命名下列化合物:





8-4 写出下列化合物的结构式:

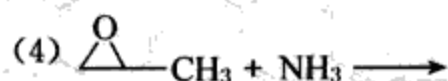
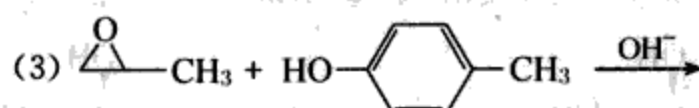
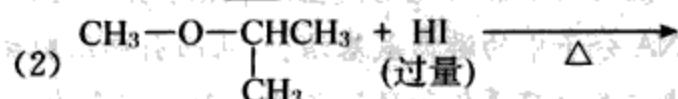
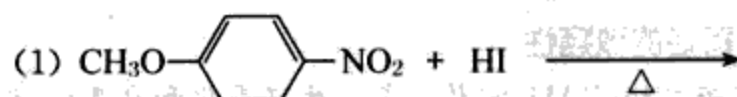
(1) 苯甲醚 (茴香醚)

(2) 3-乙氧基-1-氯-2-丁醇

(3) 甲基叔丁基醚

(4) 2,3-二甲基环氧乙烷

8-5 完成下列反应, 写出主要产物:



8-6 用化学方法鉴别下列各组化合物:

(1) 茴香醚和甲苯

(2) 正丁醚和正丁醇

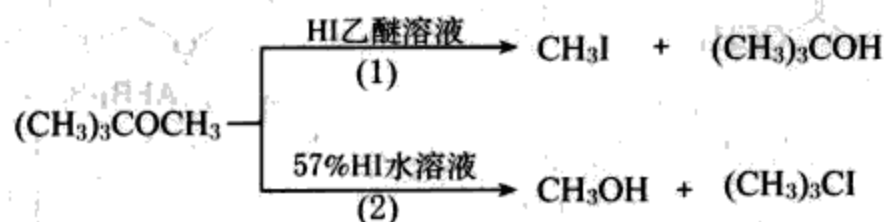
8-7 某化合物 A 的分子式为  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ , A 与金属钠不发生反应, 与浓氢碘酸反应生成两个化合物 B 和 C, B 能溶于氢氧化钠, 并与  $\text{FeCl}_3$  作用呈紫色, C 与硝酸银醇溶液作用, 生成黄色沉淀。试写出 A、B 和 C 的结构。

8-8 分离下列各组化合物:

(1) 乙醚中混有少量乙醇

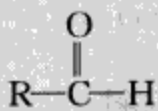
(2) 苯甲醚中混有对甲酚

8-9 解释下列实验事实:



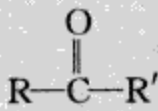
(庞 华)

醛 (aldehyde) 和酮 (ketone) 是分子中含有羰基 (carbonyl group) 官能团的有机化合物。



醛

R 为氢，脂肪烃基  
或芳香烃基



酮

R,R' 分别为脂肪烃基  
或芳香烃基

醛和酮的羰基分别称为醛基和酮基。通常，醛表示为  $R-CHO$  或  $RCHO$ ，而酮表示为  $R-CO-R'$  或  $RCOR'$ 。醛和酮均能发生多种化学反应，在有机合成中有广泛的用途。有些天然醛、酮是植物药的有效成分，有显著的生理活性。

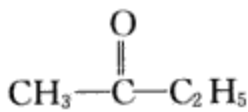
## 第一节 醛酮的分类和命名

按照烃基的结构，醛和酮可分为脂肪醛、脂肪酮和芳香醛、芳香酮。芳香醛和芳香酮的羰基碳直接连在芳香环上。

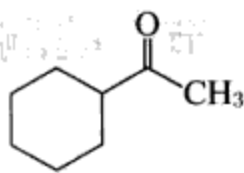
简单的醛酮可采用普通命名法。通常酮依据羰基两侧烃基的名称命名，其名称为：较简单的烃基加较复杂的烃基加“甲酮”。含有芳烃基的醛酮，命名时把芳烃基作为取代基。例如：



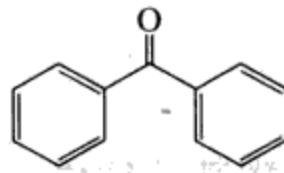
丙醛  
propanal



甲(基)乙(基)(甲)酮  
methyl ethyl ketone

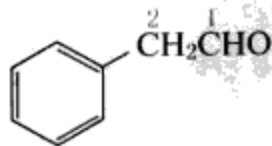
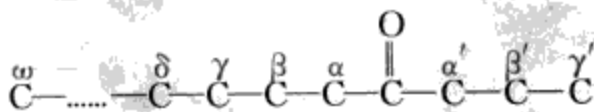


甲基环己基(甲)酮  
methyl cyclohexyl ketone

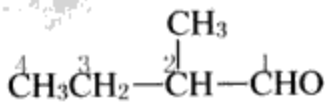


二苯(基)(甲)酮  
diphenyl ketone

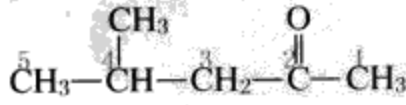
结构比较复杂的醛、酮多用系统命名法命名。系统命名法选择含羰基的最长碳链作主链，醛从醛基碳开始编号，酮则从靠近羰基的一端开始编号。表示羰基位次的数字写在其名称前，并在母体醛、酮名称前表明支链或取代基的位次及名称，位置亦可用希腊字母表示。



苯(基)乙醛  
2-phenylethanal

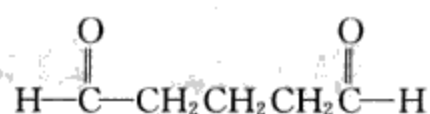


2-甲基丁醛 ( $\alpha$ -甲基丁醛)  
2-methylbutanal

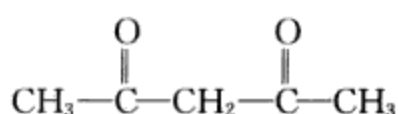


4-甲基-2-戊酮  
4-methyl-2-pentanone

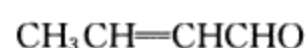
多元醛、酮命名时，应选取含羰基尽可能多的碳链为主链，注明羰基的位置和羰基的数目。不饱和醛、酮的命名羰基的编号应尽可能小，要标明不饱和键的位置。脂环酮命名时，从羰基碳原子开始编号，在名称前加“环”字。例如：



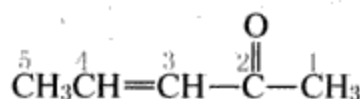
戊二醛  
pentanedial



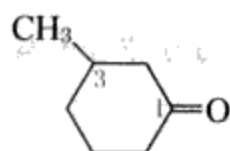
2,4-戊二酮 (乙酰丙酮)  
2,4-pentanedione



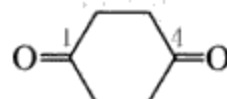
2-丁烯醛  
2-butenal



3-戊烯-2-酮  
3-penten-2-one

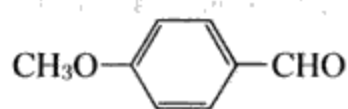


3-甲基环己酮  
3-methylcyclohexanone

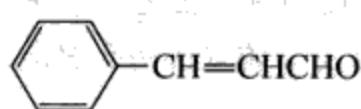


1,4-环己二酮  
1,4-cyclohexanedione

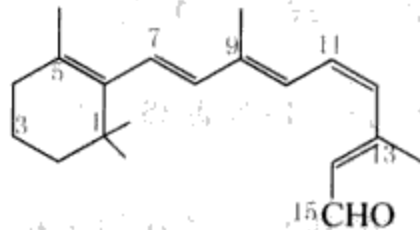
许多天然醛、酮都有俗名。例如：从桂皮油中分离出的 3-苯丙烯醛称肉桂醛，芳香油中常见的有茴香醛等，天然麝香的主要香气成分麝香酮为十五元环酮，视黄醛是与视觉化学有关的重要物质等。



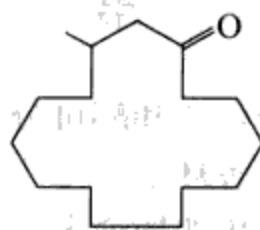
茴香醛  
anisaldehyde



肉桂醛  
cinnamaldehyde



11-顺视黄醛  
11-cis-retinal

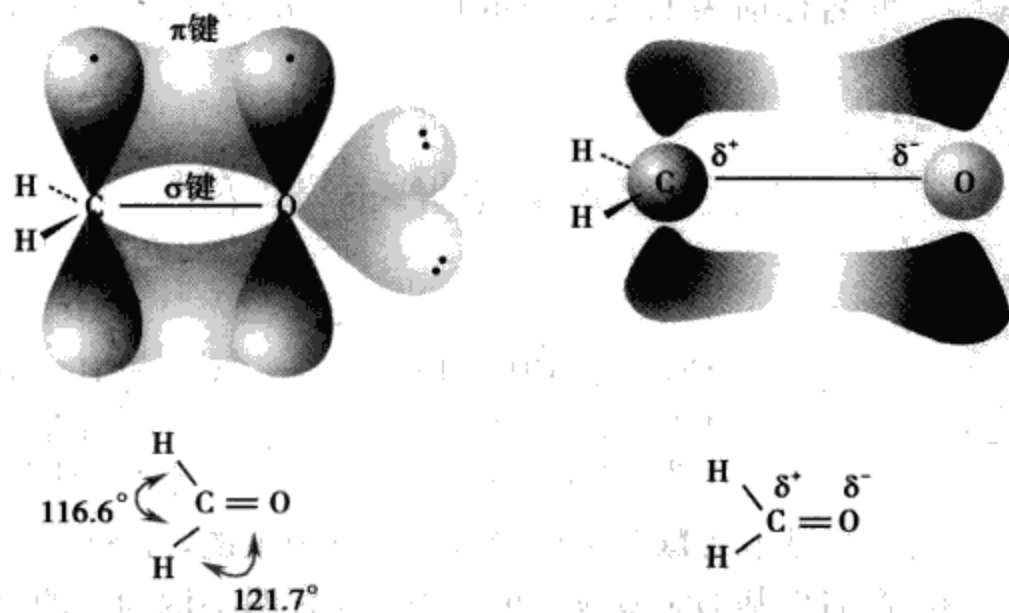


麝香酮  
muscone

## 第二节 醛酮的结构和物理性质

### 一、羰基的结构

醛和酮的羰基碳为  $sp^2$  杂化，碳原子的 3 个  $sp^2$  杂化轨道分别与氧及其他 2 个原子形成 3 个  $\sigma$  键，这 3 个  $\sigma$  键处于一个平面，羰基碳余下的 1 个未杂化的  $p$  轨道与氧的  $2p$  轨道彼此平行重叠，形成  $\pi$  键(见图 9-1 左图)。最简单的羰基化合物甲醛(form/aldehyde)的结构见图 9-1。



● 图 9-1 甲醛的结构



## 二、醛酮的物理性质

醛和酮是极性分子。氧的电负性比碳强,因此,实际上醛和酮羰基碳氧双键是极性不饱和键,其电子云分布偏向氧原子,见图 9-1 右图,这一特性是醛、酮具有较高化学活性的主要原因。

室温下,甲醛是气体;其他 12 个碳以下的脂肪醛、酮是液体;高级脂肪醛、酮和芳香酮多为固体。许多低级醛有刺鼻臭味。某些天然醛、酮具有特殊芳香气味,可用于化妆品及食品工业。

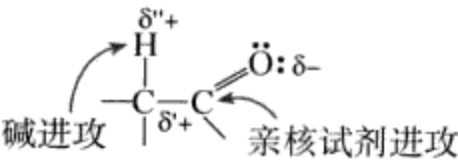
由于醛、酮不能形成分子间氢键,所以其沸点比相对分子质量相近的醇的沸点要低。羰基的极性使得醛、酮分子间偶极-偶极吸引作用增大,因而其沸点比相应的烷烃和醚类要高。醛酮的羰基氧也能与水分子形成氢键,因此低级醛、酮易溶于水,随着醛酮中烃基相对质量增大,其水溶性迅速降低。含 6 个碳以上的醛、酮几乎不溶于水,但可溶于乙醚、甲苯等有机溶剂。

表 9-1 常见醛酮的熔点和沸点

名称	英文名	结构式	熔点/℃	沸点/℃
甲醛	methanal formaldehyde	HCHO	-117	-19
乙醛	ethanal	CH <sub>3</sub> CHO	-123	21
丙烯醛	propenal acrolein	CH <sub>2</sub> =CHCHO	-87	53
苯甲醛	benzaldehyde	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO	-56	179
丙酮	acetone	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	-95	56
环己酮	cyclohexanone		-47	155
苯乙酮	acetophenone	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>3</sub>	20	202

## 第三节 醛酮化学性质

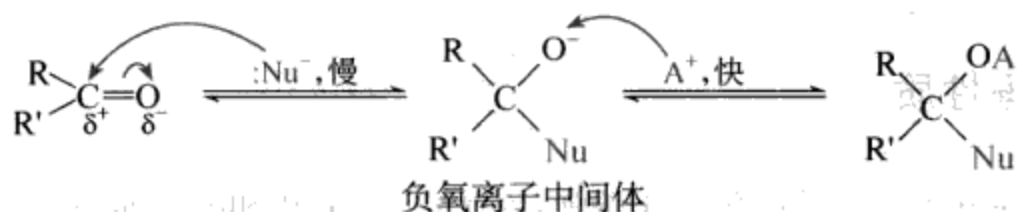
羰基 (C=O) 与烯烃双键 (C=C) 的化学性质有较大的差别。烯烃的 C=C 双键无极性或极性很弱,由于碳原子的电负性较小,烯烃  $\pi$  电子流动性较大,易受亲电试剂的进攻。而在醛酮中,由于氧的电负性大于碳, C=O 双键的极性很强,羰基碳原子带部分正电荷,易受能提供电子的亲核试剂进攻,发生加成反应等。羰基碳原子带部分正电荷,对邻近碳原子表现出吸电子诱导效应 (-I),故羰基的  $\alpha$ -H 有一定的酸性。此外, C=O 双键与 C=C 双键类似,也能被催化加氢。醛酮有多种化学性质,但主要有两大类性质,即对羰基碳的亲核加成作用和羰基  $\alpha$  碳上氢的活泼性。



### 一、亲核加成反应

亲核加成反应 (nucleophilic addition) 是羰基的特征反应。亲核试剂 (nucleophilic reagent): NuA 与羰基 C=O 发生亲核加成反应的机制如下:





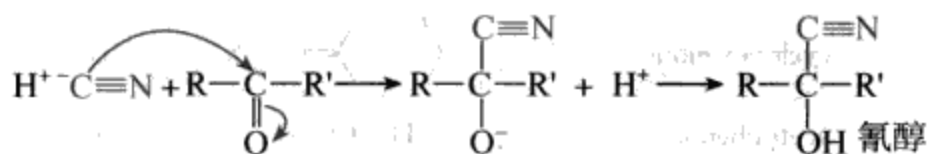
由于碳、氧原子电负性的差异，醛、酮羰基具有两个反应中心——带部分正电荷的羰基碳和带部分负电荷的羰基氧。羰基的加成反应是由亲核试剂：NuA 中的亲核部分：Nu<sup>-</sup> 进攻活泼的羰基碳开始，在  $\pi$  键断裂及形成新  $\sigma$  键的同时，电子对转移到氧原子上，形成负氧离子中间体。反应的第二步是该负氧离子与试剂中带正电荷的部分（A<sup>+</sup>）结合，生成加成产物。上述反应物中羰基碳原子是  $sp^2$  杂化态，但在产物中，原来的羰基碳原子转变为  $sp^3$  杂化。

在上述机制中，第一步是决定整个反应速率的慢步骤，它是由亲核试剂进攻带正电荷的羰基碳开始，最终得到加成产物，所以称为亲核加成。亲核试剂一般含有带负电荷或孤对电子的原子或基团。常见的亲核试剂有：氢氰酸、醇、水及氨的衍生物等。在许多情况下，羰基的亲核加成反应是可逆的。

醛、酮亲核加成反应的难易除了与亲核试剂的性质有关外，主要取决于醛、酮的结构，即取决于羰基碳上连接的原子或基团的电子效应和空间效应。醛通常比酮活泼，更容易发生亲核加成。由于烷基具有斥电子诱导效应，导致羰基碳正电性减少；同时烷基体积增大，空间位阻也增大，不利于亲核试剂的进攻。

### （一）与氢氰酸的加成

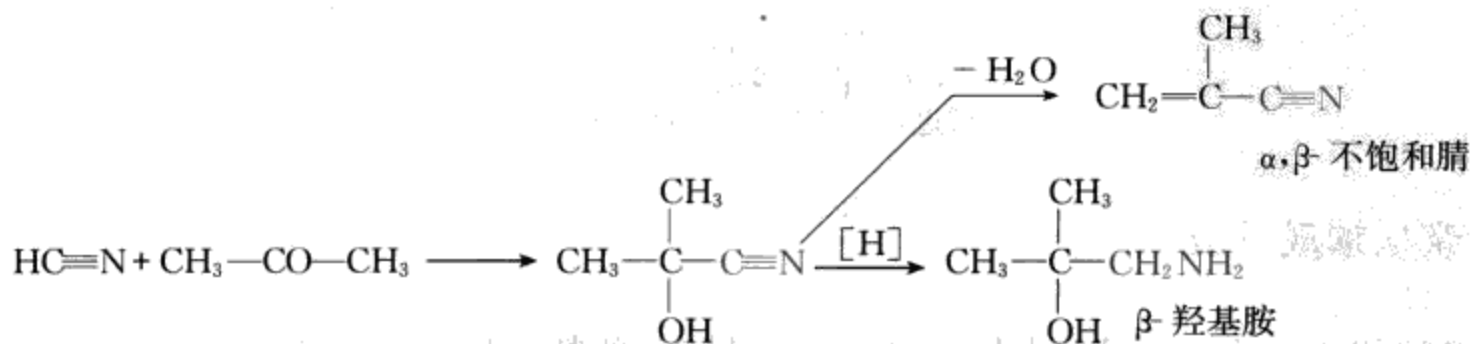
氢氰酸（HCN）与醛、脂肪族甲基酮和 8 个碳原子以下的环酮作用生成相应的加成产物氰醇（cyanohydrin），也称  $\alpha$ -羟基腈。



HCN 难与芳香酮发生反应，不利于  $\text{CN}^-$  进攻芳香酮羰基的原因是，羰基与芳香环共轭，芳香环上的电子向电负性强的羰基转移，使得羰基碳原子正电性减弱；羰基两侧的芳香环和烷基共同形成的空间位阻影响亲核试剂向羰基进攻。

HCN 加成中， $\text{CN}^-$  浓度是决定反应速率的重要因素之一。因为 HCN 是极弱的酸，不易离解成  $\text{CN}^-$ ，如果反应体系 pH 较低，上述加成反应几乎不发生。因此，HCN 与醛酮的加成，通常是在碱催化下进行反应。

HCN 与醛酮的加成反应在有机合成中有重要地位，因为在这一反应中生成了新的碳碳键，产物比原料增加了一个碳原子。氰醇具有醇羟基和氰基两种活泼的官能团，是一种非常实用的有机合成中间体。例如由氰醇可制备  $\alpha, \beta$ -不饱和腈、 $\beta$ -羟基胺等化合物。

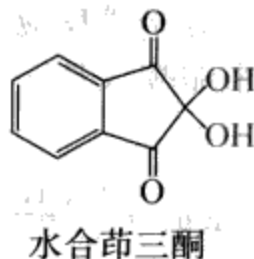
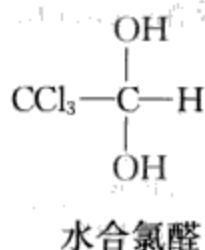


由于 HCN 是一种极易挥发的有毒液体，一般采用 NaCN 或 KCN 水溶液与醛酮混



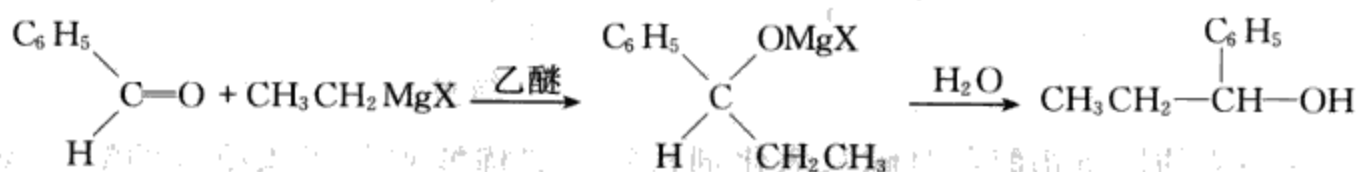


当羰基与强吸电子基团连接时,由于羰基碳的正电性增大,可以生成较稳定的水合物,其中一些有重要用途。例如:三氯乙醛的水合物称为水合氯醛(chloral hydrate),曾用做镇静催眠药。甲醛在水溶液中几乎全部变成水合物,但它在分离过程中容易失水,所以无法分离出来。作为 $\alpha$ -氨基酸和蛋白质显色剂的水合茚三酮(ninhydrin)也是羰基的水合物。

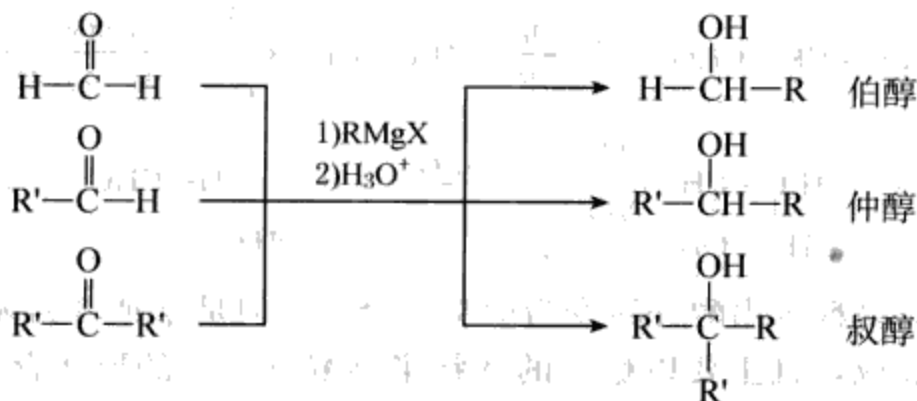


### (三) 与格利雅试剂的加成

格利雅试剂(Grignard reagent)( $\text{R}^\delta-\text{Mg}^\delta\text{X}$ )容易与羰基化合物发生亲核加成。由于 Grignard 试剂是极性化合物,与 Mg 相连的碳带部分负电荷,具有很强的亲核性,而 Mg 则带有部分正电荷。因此在亲核加成中, $\text{R}^\delta$  进攻羰基碳, $\text{Mg}^\delta\text{X}$  则与羰基氧结合,所得的加成物经水解后即生成醇。例如:



Grignard 试剂对醛酮的加成是不可逆反应。这一反应的重要性在于利用 Grignard 试剂与不同的羰基化合物反应,可以制备具有更多碳原子及新碳骨架的醇。Grignard 试剂与甲醛反应可得伯醇,与其他醛反应可得仲醇,与酮反应则得叔醇。



### (四) 与氨衍生物的加成

醛或酮的羰基与氨的衍生物[如羟胺、肼、苯肼、2,4-二硝基苯肼(2,4-dinitrophenylhydrazine)等]加成,并进一步失水,生成含有 $>\text{C}=\text{N}-$ 结构的 N-取代亚胺(N-substitute amine)。若用  $\text{H}_2\text{N}-\text{G}$  代表不同氨的衍生物,该反应通式如下:

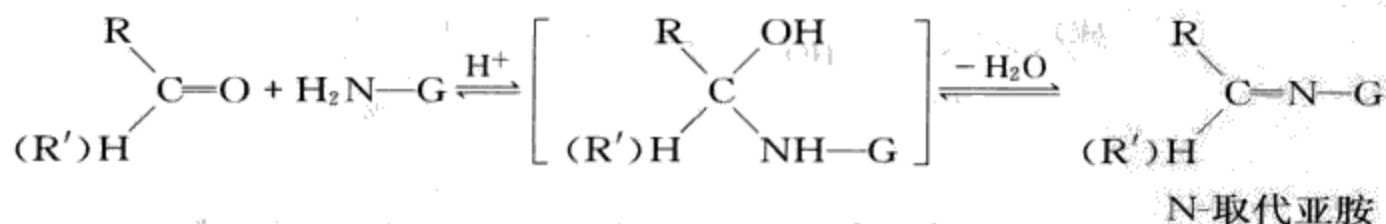


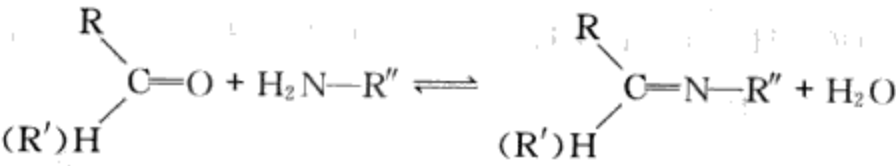
表 9-2 列出了常用氨的衍生物及 N-取代亚胺的名称和结构式。这些 N-取代亚胺(通常是 N-芳香取代亚胺)有一定的熔点和晶形,容易鉴别,其中 2,4-二硝基苯肼的缩合产物 2,4-二硝基苯腙(2,4-dinitrophenylhydrazone)多为橙黄色或橙红色沉淀,应用最广泛。由于氨的衍生物可用于鉴别羰基化合物,有机分析中常把它们称为羰基试剂(carbonyl reagent)。

表 9-2 氨衍生物与醛酮反应的产物

氨衍生物	氨衍生物结构式	N-取代亚胺结构式	N-取代亚胺名称
伯胺	$\text{H}_2\text{N}-\text{R}''$	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{C}=\text{N}-\text{R}'' \\   \\ (\text{R}')\text{H} \end{array}$	希夫碱 (Schiff's base)
羟胺	$\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{C}=\text{N}-\text{OH} \\   \\ (\text{R}')\text{H} \end{array}$	肟 (oxime)
肼	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{C}=\text{N}-\text{NH}_2 \\   \\ (\text{R}')\text{H} \end{array}$	腙 (hydrazone)
苯肼	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{C}=\text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_5 \\   \\ (\text{R}')\text{H} \end{array}$	苯腙 (phenylhydrazone)
2,4-二硝基苯肼	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{NHN}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \\   \\ (\text{R}')\text{H} \end{array}$	2,4-二硝基苯腙 (2,4-dinitrophenylhydrazone)

由于上述 N-取代亚胺容易通过结晶进行纯化，并且又可经酸水解得到原来的醛或酮，所以这些羰基试剂也用于醛、酮的分离及精制。

羰基化合物与伯胺加成，产生希夫碱 (Schiff's base) 的反应是可逆的。

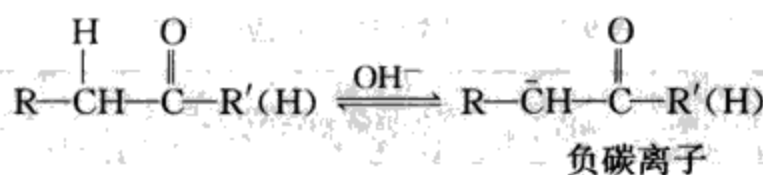


体内许多生化过程与希夫碱的形成和分解有关，例如，在与视觉有关的生化过程中，视觉感光细胞中存在感光色素视紫红素 (rhodopsin)，其化学结构为由 11-顺视黄醛和视蛋白的侧链氨基缩合生成的希夫碱。视紫红素吸收光子后将立即引起视黄醛 C<sub>11</sub> 位置双键构型的转化，C<sub>11</sub>-顺式转变为 C<sub>11</sub>-反式构型，从而导致视蛋白分子构象发生变化，再经一系列复杂的信息传递到达大脑形成视觉。

问题 9-1 化合物的共轭体系越大，其吸收光的波长越长。醛酮的结构影响其 2,4-二硝基苯腙的颜色。现有正丁醛、2-丁烯醛两瓶试剂，均无标签。它们的 2,4-二硝基苯腙具有以下性质：A 黄色；B 红色。试区分这两瓶试剂。  
(提示红色的吸收波长比黄色的吸收波长长)。

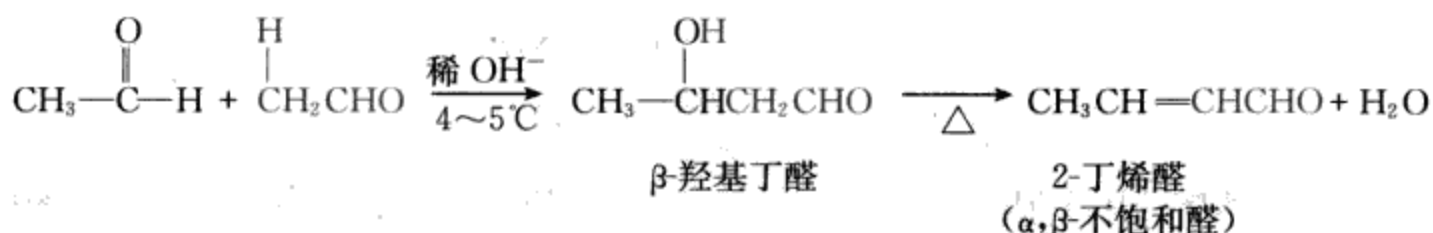
二、α-碳及α-氢的反应

醛、酮分子中与羰基直接相连的碳原子称 α-碳，α-碳上的氢称 α-氢 (α-H)。受羰基的影响 α-H 比较活泼，因为：①羰基的吸电子作用增大了 Cα—H 键的极性，使 α-H 比较容易形成质子离去；② α-H 离解后，醛、酮可通过形成负碳离子将负电荷离域化到氧原子和 α-碳原子上，而趋于稳定。

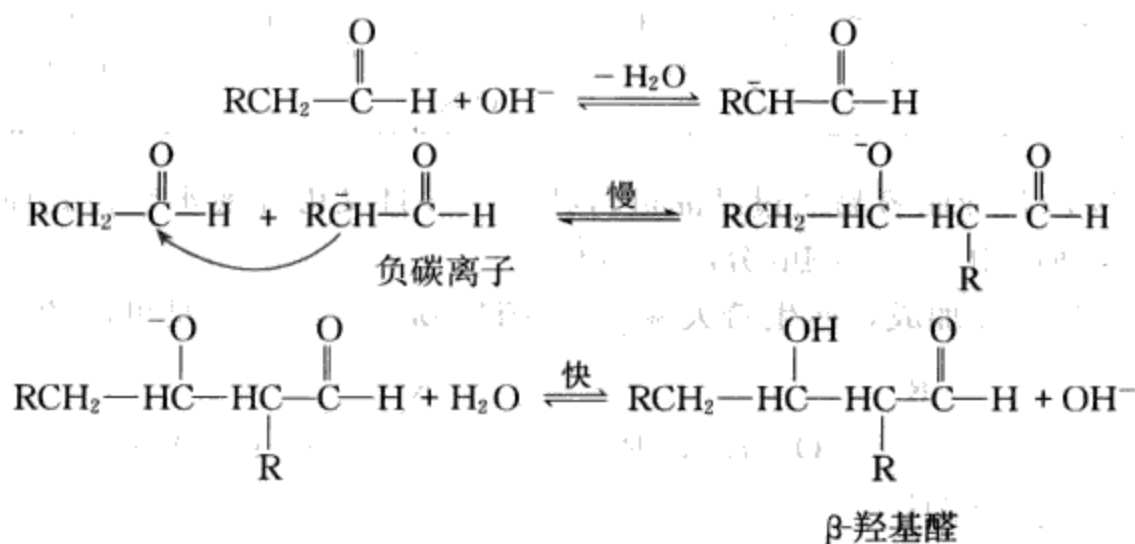


### (一) 醇醛缩合

在稀碱溶液中，含 $\alpha$ -H的醛的 $\alpha$ -碳（以负碳离子形式存在）可以与另一醛的羰基碳加成形成新的碳碳键，生成 $\beta$ -羟基醛类化合物，该反应称为醇醛缩合（aldol condensation）。醇醛缩合是有机合成中增长碳链的重要方法。例如，在稀碱存在下，乙醛经醇醛缩合反应生成 $\beta$ -羟基丁醛，后者在受热情况下失水，生成2-丁烯醛。



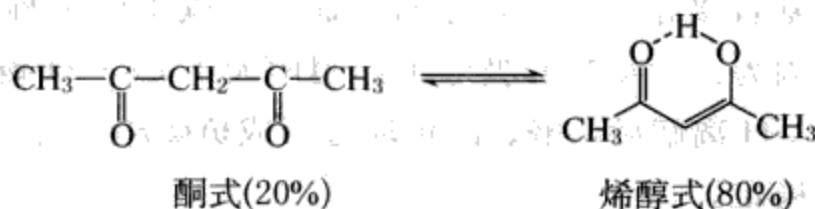
醇醛缩合反应的机制如下：



醇醛缩合反应的速率随醛的分子量的增加而降低，实验室里往往通过升高反应温度来促进反应的进行，但升高温度又容易使生成的醇醛失水。因此，七个碳以上的醛进行醇醛反应，只能得到失水产物—— $\alpha, \beta$ -不饱和醛。

### (二) 酮式和烯醇式的互变异构

2,4-戊二酮为 $\beta$ 二酮。常温下，它既可发生甲基酮的典型反应（如与羟胺反应生成肟，与苯肼反应生成腙，能与HCN加成，与 $\text{I}_2/\text{NaOH}$ 发生碘仿反应），又具有烯醇（enol）的性质（如与 $\text{FeCl}_3$ 呈颜色反应，能使溴水褪色）。这些性质提示了2,4-戊二酮是酮式（keto form）和烯醇式（enol form）两种异构体的混合物，且能通过平衡式相互转变。因为2,4-戊二酮分子中的亚甲基氢（ $-\text{CH}_2-$ ）受两个羰基的吸电子影响（常称双重 $\alpha$ -H），具有弱酸性（ $\text{p}K_a=9$ ），能以质子形式转移一个 $\text{H}^+$ 到羰基氧上，以此重排成烯醇式。2,4-戊二酮形成烯醇异构体后，共轭体系增加，分子内能明显降低；加之该烯醇式通过分子内氢键形成六元螯环，更使烯醇式稳定性增加。两种或两种以上的异构体通过相互转变达到动态平衡的现象称为互变异构现象（tautomerism），各异构体称为互变异构体。









问题 9-4 下列哪些化合物能发生碘仿反应?

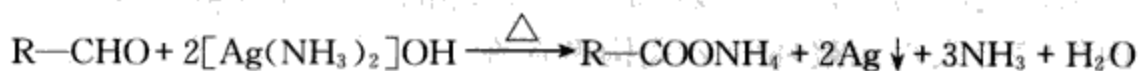
(1) 乙醇; (2) 2-戊醇; (3) 3-戊醇; (4) 1-丙醇; (5) 2-丁酮; (6) 异丙醇; (7) 丙醛; (8) 苯乙酮

### 三、氧化反应和还原反应

#### (一) 氧化反应

通常, 醛容易被氧化成羧酸, 酮则难被氧化, 这是醛和酮化学性质的主要差别之一。若采用强氧化剂 (如酸性高锰酸钾、硝酸) 氧化酮, 将导致其碳链的断裂, 生成较小的羧酸等。

实验室中, 可利用弱氧化剂 (如: 硝酸银的氨溶液即 Tollens 试剂) 能氧化醛而不能氧化酮的特性, 方便地鉴别醛与酮。Tollens 试剂与醛作用时,  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  被还原成金属银沉积在试管壁上形成银镜, 故称银镜反应。



Fehling 试剂 (Fehling reagent) 由硫酸铜与酒石酸钾钠的碱性溶液混合而成。Fehling 试剂与醛一起加热,  $\text{Cu}^{2+}$  被还原成砖红色的氧化亚铜沉淀析出。

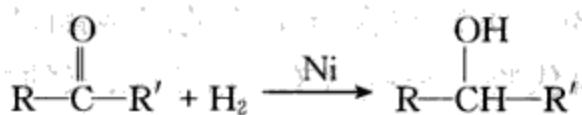
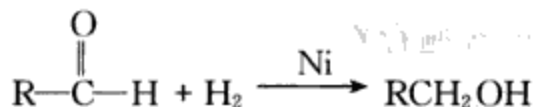


芳香醛不与 Fehling 试剂反应, 故又可用它们来鉴别脂肪醛与芳香醛。

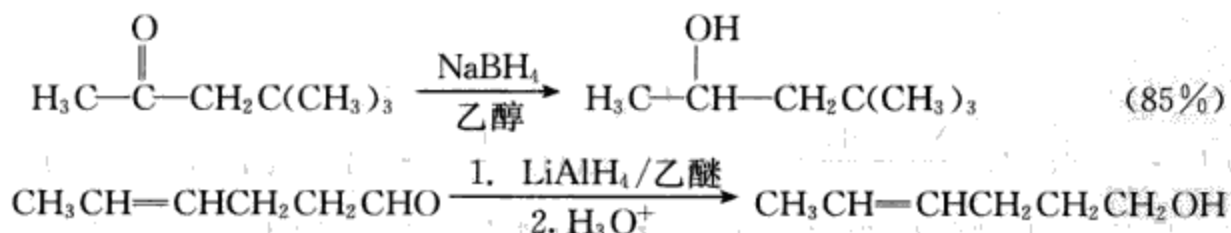
#### (二) 还原反应

醛和酮都可以被还原。用不同的还原剂, 可以把羰基还原成相应的醇, 或者还原成亚甲基 ( $-\text{CH}_2-$ )。

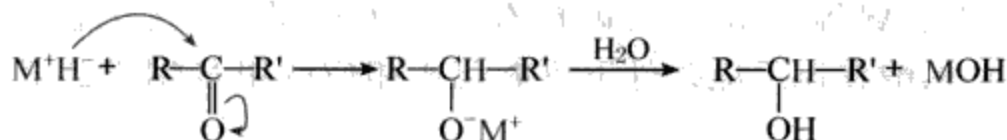
在金属催化剂铂、镍等存在下, 以氢气为还原剂使醛和酮还原成相应的伯醇和仲醇。反应通式如下:



在化学实验室, 也常用氢化铝锂 ( $\text{LiAlH}_4$ )、氢化硼钠 ( $\text{NaBH}_4$ ) 等金属氢化物将醛、酮的羰基还原为伯醇和仲醇。

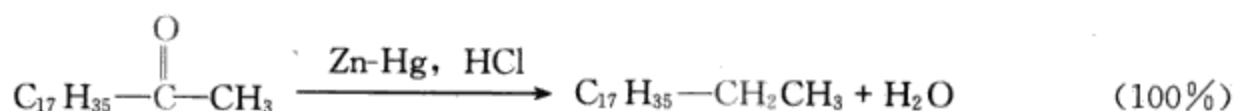


如金属氢化物以  $\text{M}^+\text{H}^-$  表示, 反应的通式如下:



金属氢化物是负氢离子 ( $\text{H}^-$ ) 的供体, 还原反应中  $\text{H}^-$  作为亲核试剂加到羰基碳上, 金属基团 ( $\text{M}^+$ ) 则与羰基氧结合。

醛和酮与锌汞齐和浓盐酸回流, 羰基将被还原成亚甲基, 此反应称为 Clemmensen 还原法。



### 自读材料

#### 甲 醛

甲醛 (formaldehyde) 是一种无色、易溶于水、具有强烈刺激气味的气体。工业上将甲醇蒸气和空气的混合物在高温下通过银催化氧化, 生成的甲醛和未作用的甲醇用水吸收, 从溶液中蒸去一部分甲醇后, 即得含甲醛 40%、甲醇约 10% 的水溶液, 称作福尔马林 (formalin)。福尔马林中的甲醛与蛋白质中的氨基结合, 使蛋白质变性, 福尔马林也溶解类脂质, 具有强大的杀菌作用, 对细菌、芽胞、真菌、病毒都有效。福尔马林也有硬化组织和止汗作用。临床上福尔马林是一种有效的消毒剂 and 防腐剂, 可用于外科器械、手套、污染物等的消毒, 也可作保存解剖标本的防腐剂。

甲醛对人体健康有负面影响。当室内甲醛含量为 0.1 毫克/ $\text{m}^3$  时有异味和不舒适; 0.5 毫克/ $\text{m}^3$  时可刺激眼睛引起流泪; 0.6 毫克/ $\text{m}^3$  时引起咽喉不适或疼痛; 浓度再高可引起恶心、呕吐、咳嗽、胸闷、气喘甚至肺气肿; 当甲醛含量达到 230 毫克/ $\text{m}^3$  时可立即致人死亡。

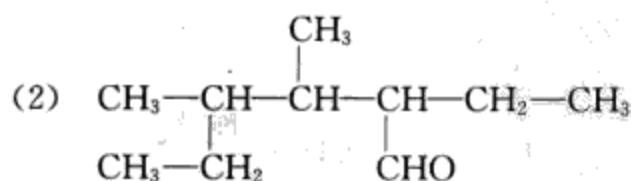
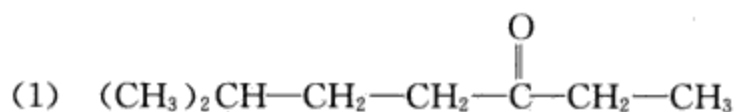
长期接触低剂量甲醛可以引起慢性呼吸道疾病、女性月经紊乱、妊娠综合征, 引起新生儿体质降低、染色体异常等。高浓度的甲醛对神经系统、免疫系统、肝脏等都有毒害。甲醛还可刺激眼结膜、呼吸道黏膜而产生流泪、流涕, 引起结膜炎、咽喉炎、哮喘、支气管炎和变态反应性疾病。据流行病学调查, 长期接触甲醛可引发鼻腔、口腔、鼻咽、咽喉、皮肤和消化道的癌症。甲醛已经被世界卫生组织确定为致癌和致畸形物质。

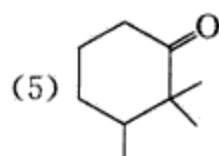
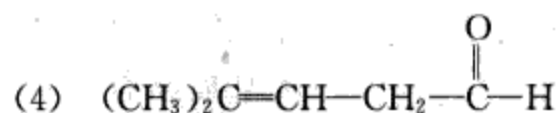
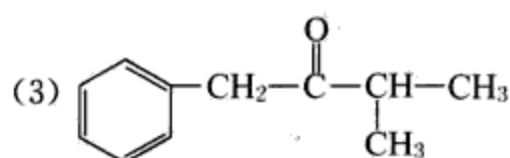
甲醛是室内环境的污染之一。装饰板 (胶合板、细木工板、中密度纤维板和刨花板等人造板材) 生产中使用以脲醛树脂为主的胶黏剂中的残留甲醛是室内空气中甲醛的主要来源。其他装饰材料 (如贴墙布、贴墙纸、化纤地毯、泡沫塑料、油漆和涂料等) 也可能含有甲醛。国家标准《居室空气中甲醛的卫生标准》规定: 居室空气中甲醛的最高容许浓度为 0.08 毫克/ $\text{m}^3$ 。正常情况下, 室内装饰装修 7 个月后, 甲醛含量可降至 0.08 毫克/ $\text{m}^3$  以下。

采用低甲醛含量和不含甲醛的室内装饰、装修材料是降低室内空气中甲醛含量的根本措施, 保持室内空气流通是清除室内甲醛的有效办法。

## 习 题

9-5 命名下列化合物:





9-6 写出下列醛酮的结构式:

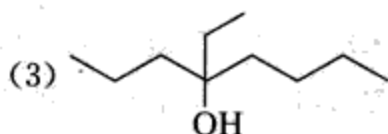
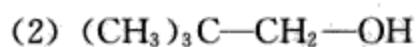
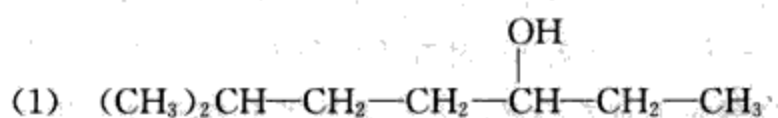
- (1) 2-丁烯醛 (2) 2,2-二甲基环己酮  
(3) 苯基苄基酮 (4) 对-甲氧基苯甲醛  
(5) 柠檬醛 (2(E)-3,7-二甲基-2,6-辛二烯醛)

9-7 写出下列各试剂分别与丙酮和环戊酮反应的产物结构和类别。

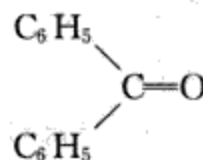
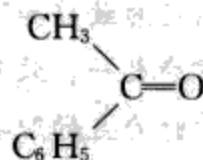
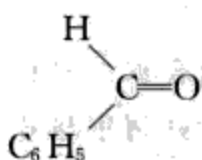
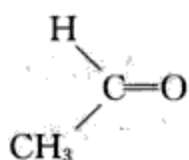
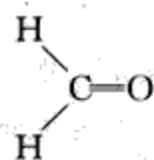
- (1) 氢化硼钠 (甲醇) (2) A. 溴化甲基镁 B. 稀酸  
(3) 过量无水甲醇 (酸催化) (4) 对-硝基苯肼  
(5) 氰化钠+硫酸 (6) 氧化银+氨水

9-8 写出分子式为  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  的酮的所有异构体, 以及每个异构体用氢化铝锂还原所得产物的结构。指出哪些异构体能产生手性的产物?

9-9 给出由不同羰基化合物与 Grignard 试剂反应生成下列各醇的可能途径, 并指出哪些醇尚可由醛或酮还原制得。

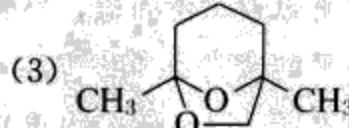
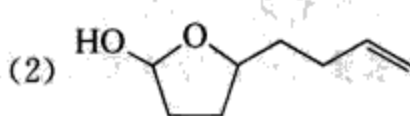
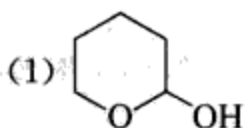


9-10 将下列羰基化合物按其亲核加成的活性顺序排列, 并分别从电子效应和空间效应两个方面予以解释。

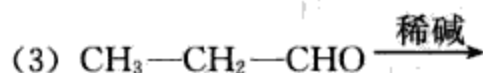
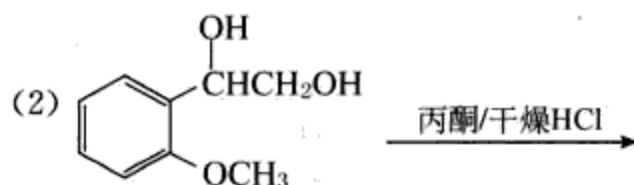
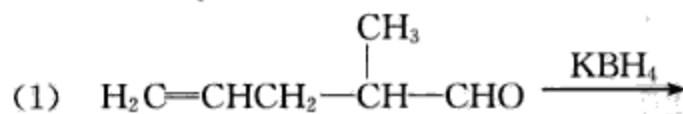


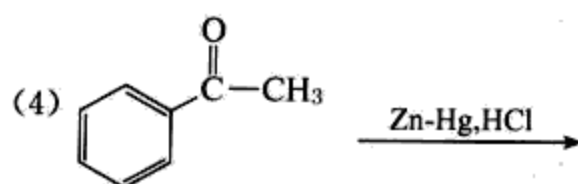
9-11 试完成由正丙醇至 2-甲基-2-戊烯-1-醇的转化。

9-12 根据下列环状半缩醛或缩醛的结构推测其原来的开链羟基醛或羟基酮的结构。



9-13 写出下列反应的主要产物:





(5) 苯甲醛+丙基溴化镁  $\longrightarrow$

9-14 试用简便的化学方法鉴别下列各组化合物:

- (1) 甲醛、乙醛、2-丁酮
- (2) 2-戊酮、3-戊酮、2,4-戊二酮
- (3) 苯甲醛、苯乙酮、2-苯基乙醇

9-15 将干燥 HCl 气体通入含苯甲醛的无水甲醇和无水乙醇的混合物中, 试写出可能产物的结构, 并注明手性化合物的构型。

9-16 某未知化合物 A, 与 Tollens 试剂无反应, 与 2,4-二硝基苯肼反应可得一橘红色固体。A 与氰化钠和硫酸反应得化合物 B, 分子式为  $C_6H_7ON$ , A 与氢化硼钠在甲醇中反应可得非手性化合物 C, C 经浓硫酸脱水得丙烯。试写出 A、B、C 各化合物的结构式。

(陆 阳)



## 第十章 羧酸和取代羧酸

有机分子中含有羧基的化合物称为羧酸 (carboxylic acid)。羧酸分子中烃基上的氢原子被其他原子或基团取代的化合物称为取代羧酸 (substituted carboxylic acid)。取代羧酸种类繁多, 本章只介绍羟基酸和酮酸两种取代羧酸。

自然界中, 羧酸和取代羧酸常以游离态或以盐、酯的形式存在于中草药及其他动植物体中。它们可以是动植物代谢的中间产物, 或参与动植物的生命演化过程, 还有一些具有明显的生物活性。所以, 羧酸和取代羧酸既是有机合成中很重要的原料, 又是一类与医药卫生关系十分密切的重要有机酸, 临床上使用的药物中许多是有机羧酸或取代的有机羧酸。

### 第一节 羧 酸

羧酸的功能基是羧基 (carboxyl group,  $-\text{COOH}$ )。除甲酸外, 羧酸都可以看作烃分子中的氢原子被羧基取代的烃衍生物, 其结构通式如下:



#### 一、羧酸的结构、分类和命名

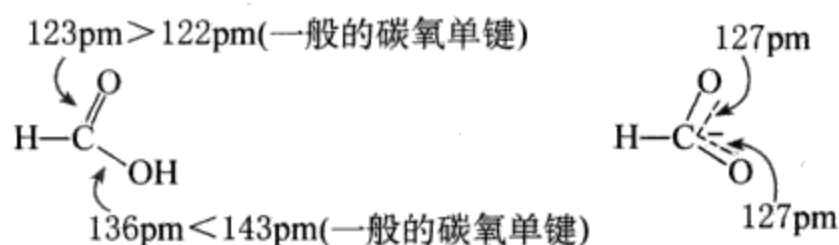
##### (一) 羧酸的结构

羧酸的羧基中的碳是  $sp^2$  杂化, 形成的三个杂化轨道分别与羰基氧、羟基氧和一个

烃基的碳原子 (或一个氢原子) 以  $\sigma$  键相结合, 这三个  $\sigma$  键在同一平面上, 因此羧基是平面结构, 键角接近  $120^\circ$ 。羧基碳上未参与杂化的  $p$  轨道与羰基氧上的  $p$  轨道侧面重叠形成一个  $\pi$  键, 羟基氧上的孤对电子与  $\pi$  键发生  $p-\pi$  共轭, 其结构如图 10-1 所示。

$p-\pi$  共轭导致游离羧酸的羧基中碳氧双键与碳氧单键的键长趋向平均化。羧酸根负离子中的  $p-\pi$  共轭作用更强, 负电荷平均分

配在两个氧原子上, 碳氧键的键长完全平均化。例如, 甲酸和甲酸根离子的碳氧双键与碳氧单键的键长:



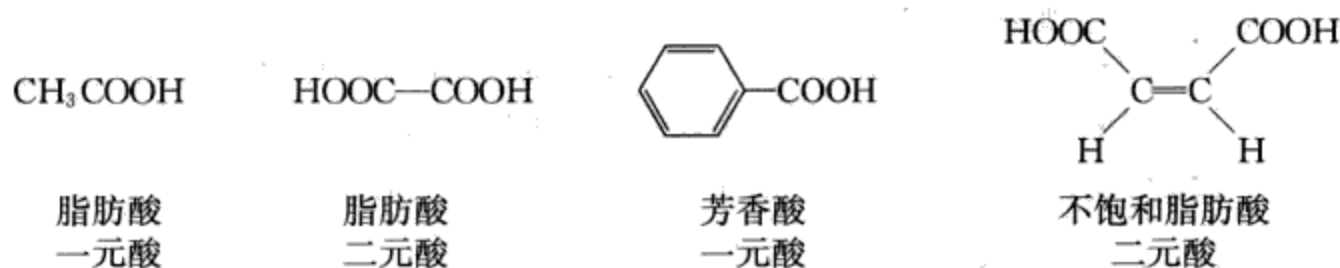
●图 10-1 羧酸的结构

a. Lewis 结构式; b 游离羧酸的电子云图;  
c 羧酸根负离子的电子云图



## (二) 羧酸的分类

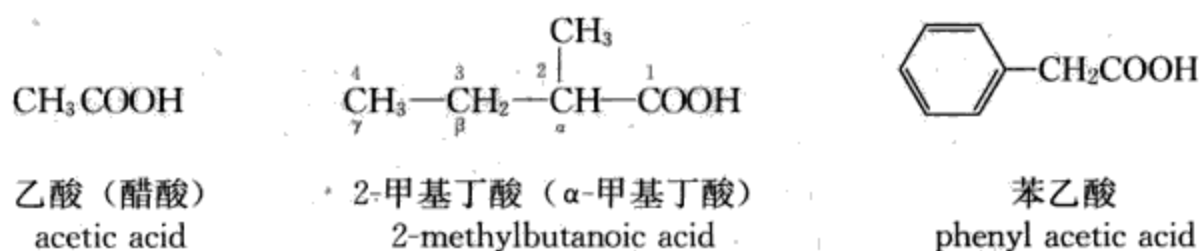
根据与羧基相连烃基的种类，羧酸可分为脂肪酸和芳香酸；根据烃基饱和程度不同，羧酸可以分为饱和羧酸和不饱和羧酸；根据分子中羧基的数目，羧酸还可以分为一元酸，二元酸和多元酸。例如：



## (三) 羧酸的命名

羧酸常用俗名，通常是根羧酸的来源来命名，例如：甲酸称为蚁酸，是因为它最初是从蒸馏蚂蚁得到；乙酸俗称醋酸，因它是食醋的主要成分；乙二酸俗名草酸，因在大部分植物和草中都含有草酸的盐。一些常见羧酸的俗名参见表 10-1。

羧酸的系统命名与醛相同，选择含羧基的最长碳链为主链，按主链上碳原子的数目称为某酸，并从羧基碳原子开始编号，用阿拉伯数字标明主链碳原子的位次，简单的羧酸也可依次用  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ ... 等希腊字母进行编号。例如：



二元羧酸的命名，是选取分子中含有两个羧基的碳原子在内的最长碳链作为主链，称为某二酸。例如：



芳香酸 (羧基直接与苯环相连) 的命名是以苯甲酸作为母体，其他基团作为取代基。例如：



## 二、羧酸的物理性质

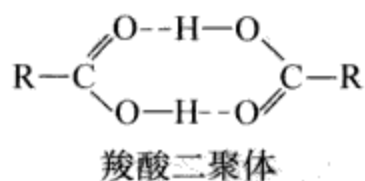
常温下，1~9 个碳原子的直链饱和一元羧酸为液体，高级饱和脂肪酸常温下为蜡状固体，脂肪族二元酸和芳香酸均为结晶固体。

由于羧基是一个亲水基团，可和水形成氢键。1~4 个碳的低级羧酸均能与水混溶，



一元脂肪族羧酸随碳原子数增加，水溶性降低。例如，戊酸、己酸在水中的溶解度很小（表 10-1）。高级一元酸不溶于水，但能溶于乙醇、乙醚、氯仿等有机溶剂。多元酸的水溶性大于相同碳原子的一元酸。芳香酸的水溶性极微。

饱和一元羧酸的沸点随着相对分子质量的增加而升高。羧酸的沸点比相对分子质量相近的醇的沸点高得多。例如，甲酸的沸点（100.5℃）比乙醇的沸点（78.3℃）高；乙酸的沸点（118℃）比丙醇的沸点（97.2℃）高。这种沸点相差很大的原因，是由于羧酸分子之间能通过分子间氢键缔合成二聚体或多聚体。在固态和液态，羧酸主要以二聚体形式存在。甲酸、乙酸等低级的羧酸，即使是在气态时都保持双分子聚合状态。



羧酸的熔点也随碳原子数的增加呈锯齿状上升。含偶数碳原子羧酸的熔点比它前后相邻两个奇数碳原子同系物的熔点高。这可能是因为偶数碳的羧酸分子中，链端甲基和羧基分处在链的两边，比奇数碳羧酸分子有较好的对称性，在晶体中排列得更紧密些。一些羧酸的理化常数如表 10-1 所示：

表 10-1 一些羧酸的理化常数

名 称	结构式	沸点/℃	熔点/℃	溶解度 (g · 100mL <sup>-1</sup> 水)	pK <sub>a</sub>
甲酸（蚁酸）	methanoic acid HCOOH	100.5	8.4	∞	3.77
乙酸（醋酸）	acetic acid CH <sub>3</sub> COOH	118	16.6	∞	4.76
丙酸（初油酸）	propanoic acid CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	141	-22	∞	4.88
丁酸（酪酸）	butanoic acid CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	162.5	-4.7	∞	4.82
戊酸（缬草酸）	pentanoic acid CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	187	-35.0	3.7	4.81
己酸（羊油酸）	hexanoic acid CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	205.0	-1.5	0.4	4.84
乙二酸（草酸）	oxalic acid HOOC-COOH	> 100 (升华)	189	8.6	1.46, 4.40*
丙二酸	propane diacid HOOC-CH <sub>2</sub> -COOH	140 (分解)	135	7.3	2.80, 5.85*
丁二酸（琥珀酸）	butanedioic acid HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH	235 (失水)	185	5.8	4.17, 5.64*
苯甲酸（安息香酸）	benzoic acid C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	249	122	0.34	4.17

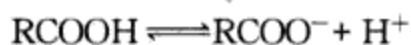
\* pK<sub>a2</sub>值

### 三、羧酸的化学性质

羧酸的许多化学性质都发生在羧基上。由于羧基中的羰基和羟基氧的  $p-\pi$  共轭，降低了羰基碳原子的正电性，增大了羟基中氧氢键（O—H）的极性。因此，不利于羰基发生亲核加成反应，有利于羟基的氢质子的解离。这也就是羧酸的化学性质不同于醛酮和醇的原因。

#### （一）羧酸的酸性与成盐

羧酸具有明显的酸性，在水中能解离成氢质子和羧酸根负离子。



羧酸解离出氢质子后，羧酸根负电荷通过  $p-\pi$  共轭平均分布在羧酸根上，使羧酸根能量降低而稳定（图 10-1c）。常见的一元羧酸 pK<sub>a</sub> 为 3~5，属于弱酸，但比碳酸（pK<sub>a</sub> = 6.5）酸性要强些。



羧酸的酸性强弱与羧酸分子的电子效应、立体效应和溶剂化效应相关。

1. 脂肪酸 就电子效应来讲, 如硝基、卤素、烯基和炔基等基团的吸电子作用, 使羧基电子云密度降低, 这些基团的吸电子诱导效应 ( $-I$  效应) 使羧基负离子更稳定, 酸性增强; 反之, 羧酸分子中烷基氢原子被供电子基取代后, 由于供电子基的给电子诱导效应 ( $+I$  效应), 使羧酸根负电荷增加, 负离子稳定性降低, 酸性减弱。

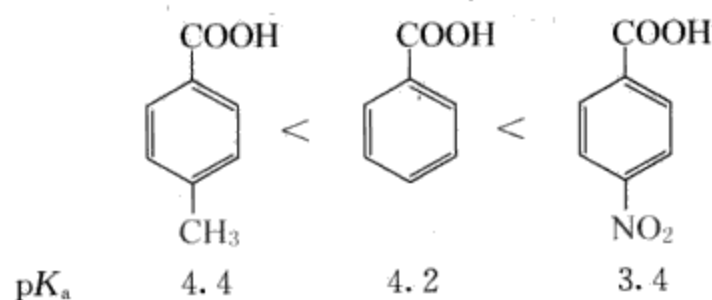
取代基对酸性强弱的影响与取代基的性质、数目以及和羧基的相对位置有关。例如:

	$\text{FCH}_2\text{COOH}$	$\text{ClCH}_2\text{COOH}$	$\text{BrCH}_2\text{COOH}$	$\text{ICH}_2\text{COOH}$
$\text{pK}_a$	2.67	2.87	2.90	3.16
	$\text{Cl}_3\text{CCOOH}$	$\text{Cl}_2\text{CHCOOH}$	$\text{ClCH}_2\text{COOH}$	$\text{HCH}_2\text{COOH}$
$\text{pK}_a$	0.63	1.36	2.87	4.76
	$\text{HCH}_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$
$\text{pK}_a$	4.76	4.86	4.87	5.05
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{Cl})\text{HCOOH}$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{Cl})\text{HCH}_2\text{COOH}$	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	
$\text{pK}_a$	2.86	4.06	4.52	

一卤代乙酸的酸性强度与卤原子的电负性大小次序一致; 卤代乙酸的酸性随卤原子数目的增加而增强, 烷基取代乙酸随供电子基个数增加而酸性减弱; 卤素原子与羧基之间的碳链增长, 诱导效应迅速减弱, 相应的卤代酸的酸性也随之减弱。

2. 芳香酸 苯甲酸与甲酸相比, 分子中的苯基是吸电子基团, 根据  $-I$  效应, 其酸性应比甲酸强。但由于苯环大  $\pi$  键与羧基形成共轭体系, 电子云向羧基偏移, 不利于  $\text{H}^+$  解离, 因此苯甲酸的酸性比甲酸弱, 但比其他脂肪族一元羧酸强。

取代苯甲酸中取代基性质对其酸性强弱的影响与脂肪族羧酸相似。例如:



硝基是吸电子基, 具有吸电子诱导效应, 酸性大于苯甲酸; 甲基是供电子基, 具有给电子诱导效应, 故酸性小于苯甲酸。

取代苯甲酸的酸性强弱除与电子效应相关外, 也与立体效应相关。取代基在苯甲酸的邻位, 不论是吸电子基团还是供电子基团 (氨基除外), 都使其酸性增强, 且比对位和间位强。这是由于邻位基团的存在, 使羧基与苯环的共平面性相对于间位和对位被削弱, 从而使苯环的供电共轭效应减弱, 因此酸性较强。这种邻位基团对活性中心的影响称为邻位效应。

3. 二元酸 二元羧酸的酸性与两个羧基的相对距离和在空间的位置有关。二元羧酸解离分两步进行。第一步解离时, 要受另一个羧基吸电子诱导效应的影响, 一般二元羧酸的酸性强于相应碳数的一元羧酸 (见表 10-1)。两个羧基相距越近, 影响越大。例如:

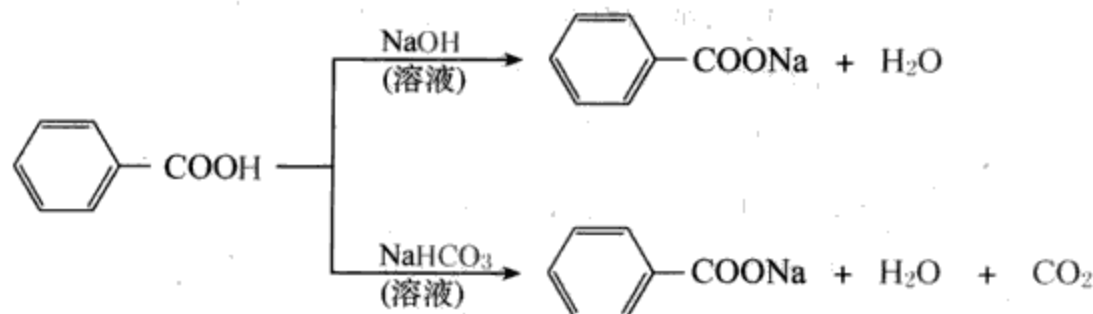
	$\text{HOOC}\text{COOH}$	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
	乙二酸	丙二酸	丁二酸
$\text{pK}_a$	1.46	2.80	4.17

当一个羧基解离成为羧基负离子后, 对另一个的羧基产生了供电子诱导效应, 使第二



个羧基不易解离, 所以一些低级二元酸总是  $pK_{a2} > pK_{a1}$ 。例如, 草酸,  $pK_{a1} = 1.46$ ,  $pK_{a2} = 4.40$ 。

4. 成盐 羧酸具有酸性, 能与碱 ( $\text{NaOH}$ 、 $\text{NaHCO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 等中和生成羧酸盐和水, 分子量不太大的羧酸的钠盐和钾盐能溶于水。利用其与  $\text{NaHCO}_3$  反应放出  $\text{CO}_2$ , 可以鉴别、分离苯酚和羧酸。



成盐可以改变药物的水溶性。医药工业上常将水溶性差的含羧基的药物转变成易溶于水的碱金属羧酸盐, 以增加其水溶性。如含有羧基的青霉素和氨苄青霉素水溶性极差, 转变成钾盐或钠盐后水溶性增大, 便于临床使用。许多羧酸盐在工业、农业、医药卫生领域里被广泛应用, 如表面活性剂 (硬脂酸钠或硬脂酸钾等)、杀菌剂和防霉剂 (琥珀酸铜、苯甲酸钠等)。

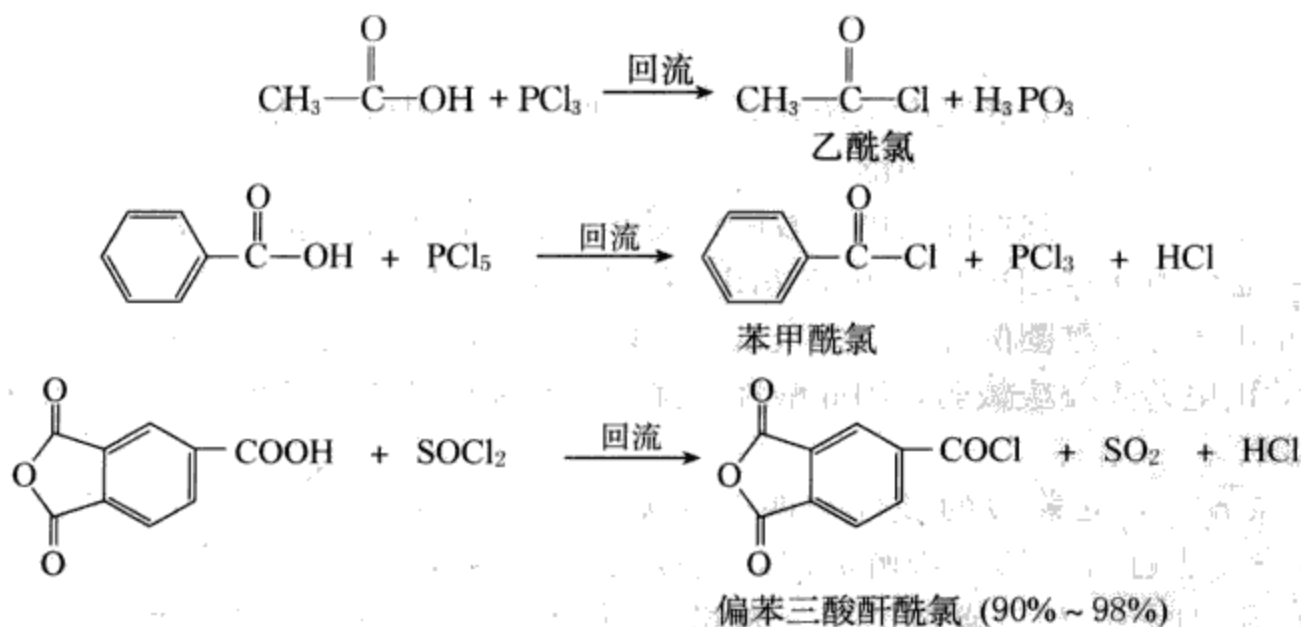
羧酸盐与强的无机酸作用, 又可转化为原来的羧酸。羧酸的这种性质常用于分离和纯化, 或从动植物中提取含羧基的有效成分。



## (二) 羧酸衍生物的生成

羧基上的羟基被其他的原子或基团取代后生成的化合物称为羧酸衍生物 (derivatives of carboxylic acid)。酰卤、酸酐、酯和酰胺是常见的羧酸衍生物。

1. 酰卤的生成 羧基中的羟基被卤素取代的产物称为酰卤 (acyl halide), 其中最重要的是酰氯。酰氯是由羧酸与  $\text{PX}_3$ 、 $\text{PX}_5$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ) 或  $\text{SOCl}_2$  (氯化亚砷) 等氯化剂反应制得。如:

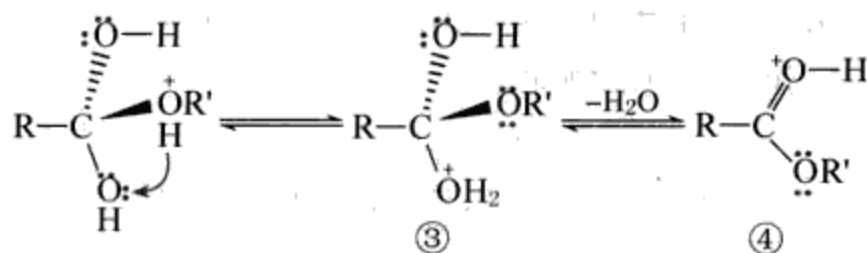


选用何种卤化剂进行卤化, 取决于产物、反应物及副产物是否便于分离。在有机合成上常采用氯化亚砷制备酰氯, 因为, 除目标产物酰氯外, 其余副产物都是气体, 易从反应体系中逸出, 过量的  $\text{SOCl}_2$  可通过蒸馏除去, 易得到较纯净的酰氯; 亚磷酸在  $200^\circ\text{C}$  分解, 故  $\text{PCl}_3$  适合制备低沸点的酰氯;  $\text{POCl}_3$  的沸点为  $107^\circ\text{C}$ , 可以蒸馏除去, 因此  $\text{PCl}_5$  适合于制备较高沸点的酰氯。

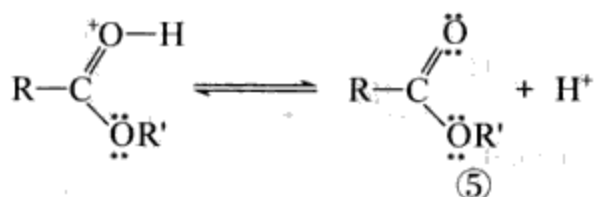




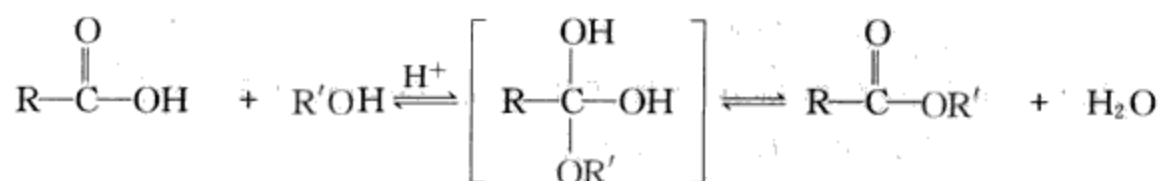
得到质子化酯④。



最后一步：质子化酯失去质子，再生酸催化剂，生成产物——酯⑤。

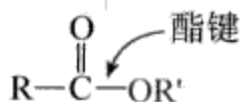


从上述四步反应机制可见，酯化的反应过程主要是经历亲核加成-消除的过程。因此，可将酯化机制缩写成下列形式：

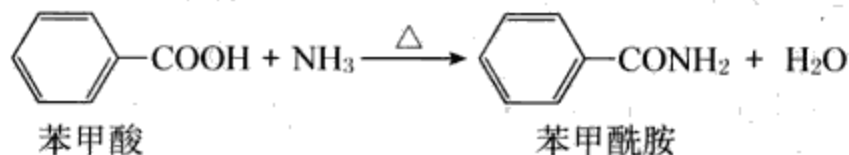


反应结果是羧酸发生酰氧键断裂，羧基的羟基被烃氧基取代。一般，伯醇、仲醇与羧酸的酯化反应，按此机制进行。

从结构上看，酯是由酰基和烃氧基构成的，连接酰基和烃氧基的化学键称为酯键。

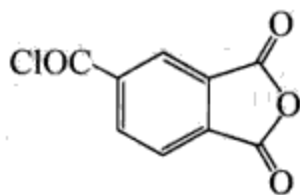


4. 酰胺的生成 羧酸可以与氨（或有机胺）反应形成酰胺（amide）。羧酸与氨（或胺）反应首先形成铵盐，然后加热脱水得到酰胺。



酰卤、酸酐等进行氨解，都可以得到酰胺（见第十一章）。酰胺是一类很重要的化合物，很多药物和化工产品的分子中都含有酰胺键（ $-\text{CO}-\text{NH}-$ ）。

问题 10-1 偏苯三酸酐是合成牙科材料——偶联剂 4-META 的原料之一。试以苯为原料，其他试剂任

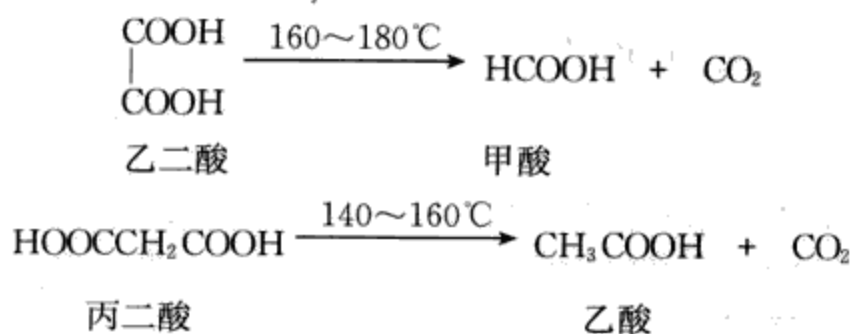


选，合成偏苯三酸酐酰氯

### （三）乙二酸及丙二酸的脱羧反应

羧酸失去羧基放出二氧化碳的反应称为脱羧反应（decarboxylation）。

饱和一元羧酸对热稳定，通常不发生脱羧反应，但在特殊条件下，如将其转变成碱金属盐，与碱石灰共热，也可失去羧基变成少一个碳原子的烃。许多实验事实说明， $\alpha$ -位上连有吸电子基团（如硝基、卤素、酰基、氰基和不饱和键等）的羧酸容易进行脱羧反应。因此，乙二酸和丙二酸加热至其熔点以上容易脱羧变成少 1 个碳原子的一元羧酸。



## 第二节 取代羧酸

羧酸分子中烃基上的氢原子被其他原子或基团取代后的化合物称为取代羧酸 (substituted carboxylic acids)。根据取代的原子或基团的不同, 取代羧酸又分为卤代羧酸 (halogeno acids)、羟基酸 (hydroxy acids)、酚酸 (phenolic acids)、羰基酸以及氨基酸 (amino acids) 等。本节主要讨论羟基酸和羰基酸, 氨基酸将在第十七章介绍, 卤代酸不作专题介绍。

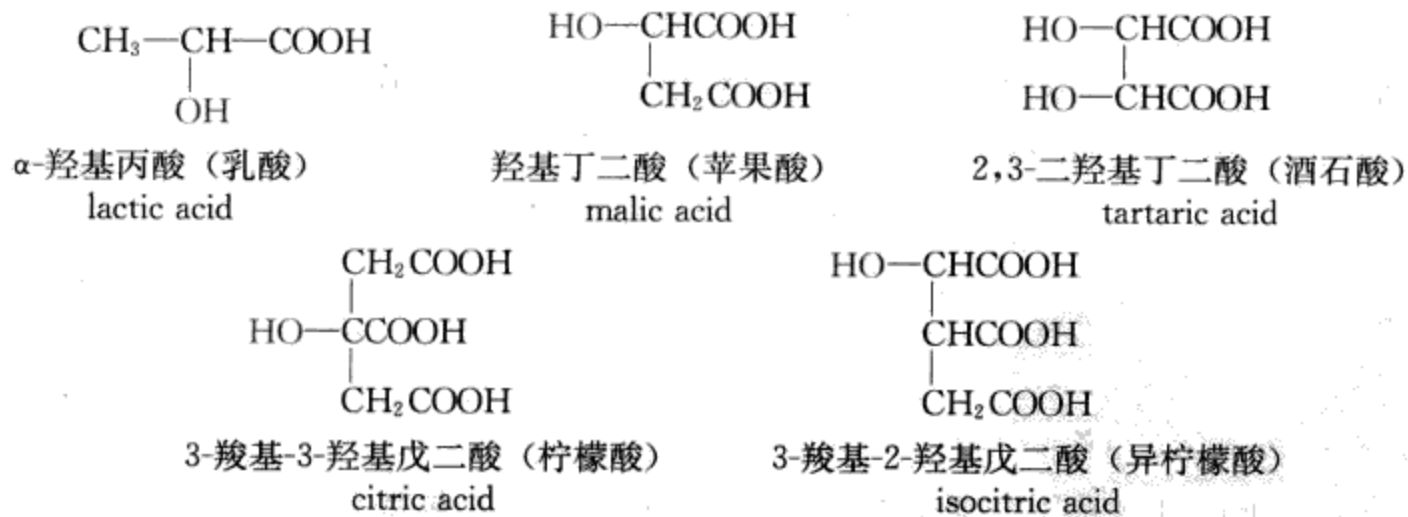
取代羧酸是多功能基化合物, 分子中既有羧基, 又有其他功能基。在性质上, 除具有各功能基特有的典型性质外, 还具有不同功能基之间的相互影响导致的特殊性质。本节主要介绍一些特殊性质。

### 一、羟基酸

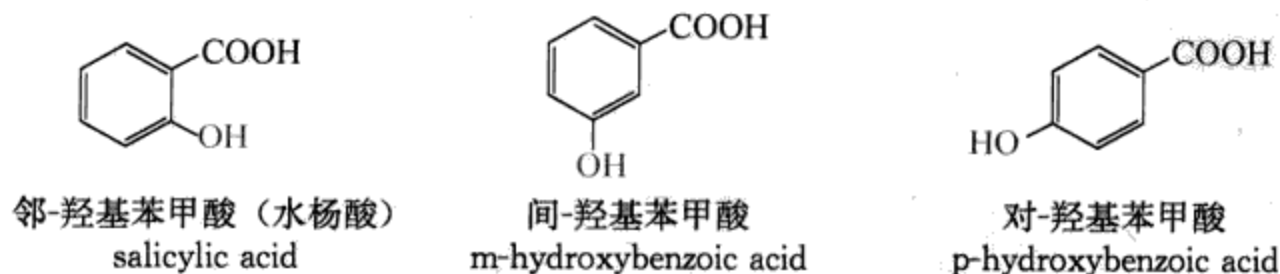
羧酸分子中烃基上的氢原子被羟基取代所生成的化合物称为羟基酸。羟基连接在脂肪烃基上的羟基酸称为醇酸, 羟基连接在芳环上的羟基酸称为酚酸。它们广泛存在于动植物体内, 有许多醇酸是动植物生命过程中的中间产物或产物, 有些是合成药物的原料和食品的调味剂。

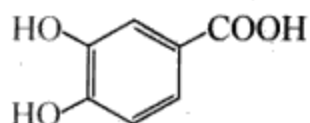
#### (一) 羟基酸的命名

醇酸的命名是以羧酸为母体, 羟基作为取代基, 并用阿拉伯数字或希腊字母  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  等标明羟基的位置。有些醇酸常用俗名。例如, 下列括号内的为俗名:

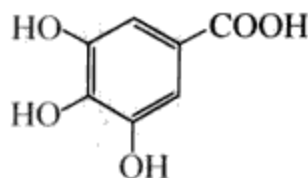


酚酸命名时, 以芳香酸作为母体, 酚羟基作为取代基。并根据羟基在芳环上的位置给出相应的名称。例如:





3,4-二羟基苯甲酸  
3,4-dihydroxy benzoic acid



3,4,5-三羟基苯甲酸 (没食子酸)  
gallic acid

## (二) 羟基酸的物理性质

醇酸一般是黏稠状液体或晶体。由于分子中的羟基和羧基都能与水形成分子间氢键，因此醇酸比相应的羧酸或醇更易溶于水。大多数醇酸具有旋光性。酚酸都为晶体，多以盐、酯等形式存在于植物中，大多微溶于水。羟基酸的熔点比相同碳原子数的羧酸高。一些常见羟基酸的理化性质如表 10-2 所示。

表 10-2 一些取代羧酸的理化常数

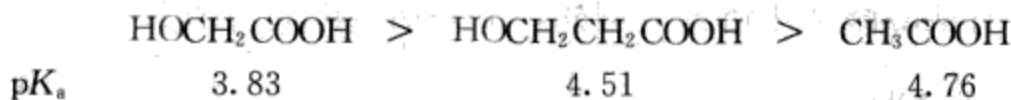
名称	熔点 (°C)	溶解度 (g · 100mL <sup>-1</sup> 水)	pK <sub>a</sub> (°C)
苹果酸	100	∞	3.40* (25)
(±)-苹果酸	128.5	144	3.40* (25)
柠檬酸	153	133	3.15* (25)
水杨酸	159	微溶于冷水，易溶于热水	2.98
没食子酸	253	溶	

注：有\*号的数为 pK<sub>a1</sub> 值；乳酸和酒石酸的理化常数见第五章。

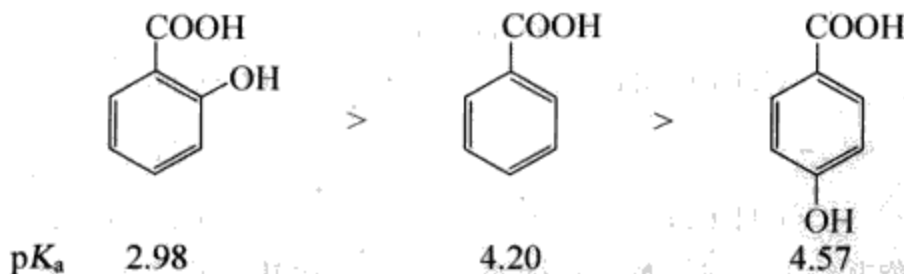
## (三) 羟基酸的化学性质

羟基酸具有醇、酚和羧酸的通性。如醇羟基可以被氧化、酯化等；酚羟基有酸性，且能与 FeCl<sub>3</sub> 呈颜色反应；羧基有酸性，可与碱成盐、与醇成酯。由于羟基和羧基的相互影响，羟基酸又表现出一些特殊的性质，这些特殊性又因羟基和羧基的相对位置不同而有明显的差异。

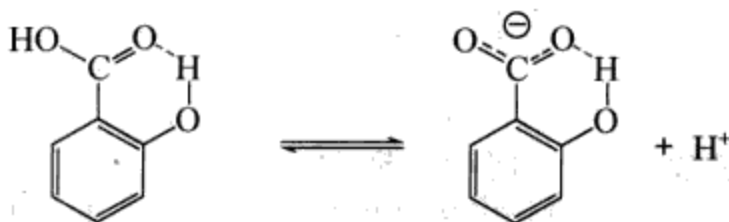
1. 羟基酸的酸性 由于羟基具有吸电子诱导效应，因此一般醇酸酸性比相应的羧酸强。醇酸的羟基越靠近羧基，其酸性就越强；反之，酸性越弱。例如：



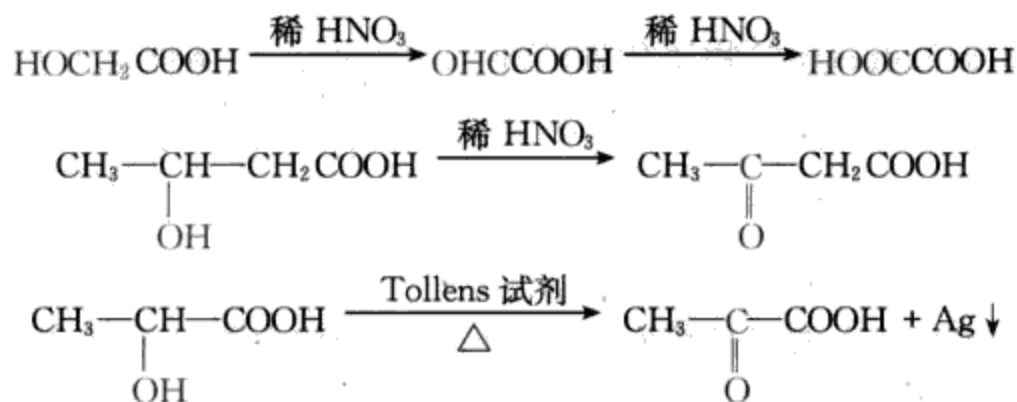
酚酸的酸性与电子效应、共轭效应和邻位效应等相关，其酸性随羟基与羧基的相对位置不同而表现出明显的差异。例如：



水杨酸的酸性比苯甲酸要强约 10 倍。这主要是因为羧基与邻位的羟基形成分子内氢键，使羧基中羰基氧上的电子向邻位的羟基氢偏移，导致羧基中羟基的氧氢键极性增强，使其氢更容易解离。离解后的羧基负离子也能与邻位酚羟基形成氢键，使其更稳定，有利于的酸式解离。



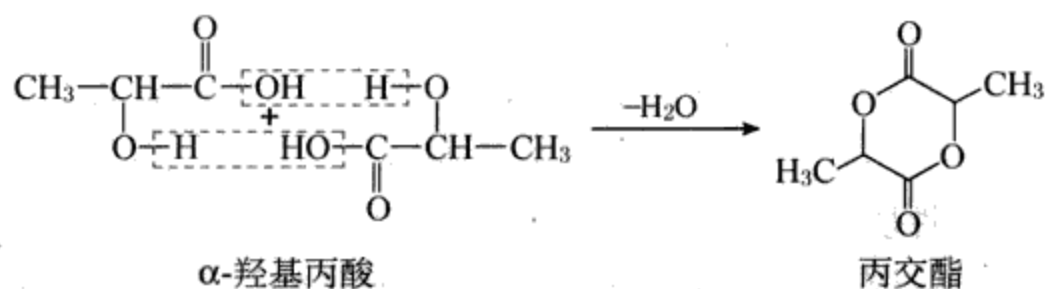
2. 醇酸的氧化反应 醇酸分子中的羟基因受羧基吸电子诱导效应的影响, 比醇分子中的羟基容易被氧化。例如: 稀硝酸一般不能氧化醇, 但却能氧化醇酸生成醛酸、酮酸或二元酸; Tollens 试剂不与醇反应, 却能将  $\alpha$ -羟基酸氧化成  $\alpha$ -酮酸。



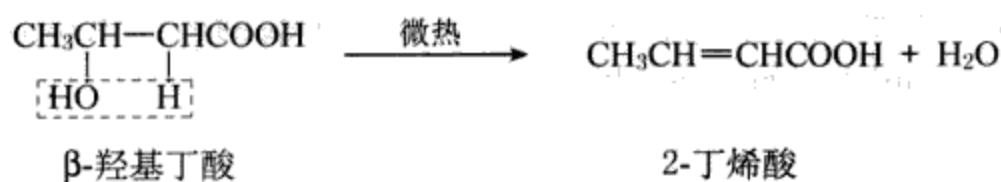
醇酸在体内的氧化通常由酶催化下进行。

3. 醇酸的脱水反应 由于分子中羟基和羧基的相互影响, 使得醇酸的热稳定性较差, 加热时容易发生脱水反应, 其脱水方式因羟基和羧基的相对位置不同而异。

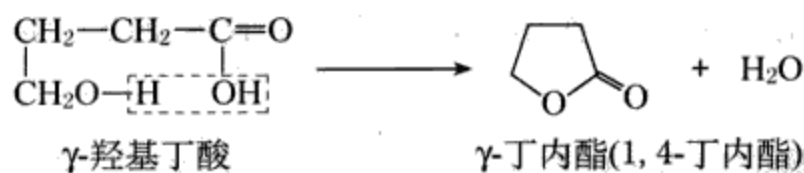
(1)  $\alpha$ -醇酸的脱水: 受热后, 两个醇酸分子间的羟基和羧基交叉脱水, 生成较稳定的六元环交酯 (lactide)。交酯具有酯的通性。



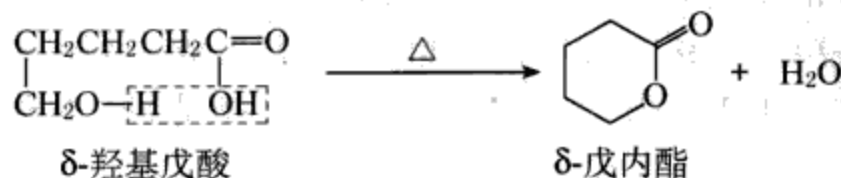
(2)  $\beta$ -醇酸的脱水: 由于  $\beta$ -羟基和羧基的相互影响,  $\beta$ -醇酸分子中的  $\alpha$ -氢原子很活泼, 受热时容易与  $\beta$ -羟基脱水, 生成  $\alpha, \beta$ -不饱和羧酸。



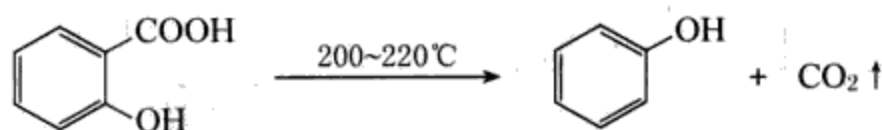
(3)  $\gamma$ 、 $\delta$ -醇酸的脱水:  $\gamma$ -醇酸分子中的羟基和羧基在常温下可自动脱水, 生成稳定的五元环内酯 (lactone)。例如:



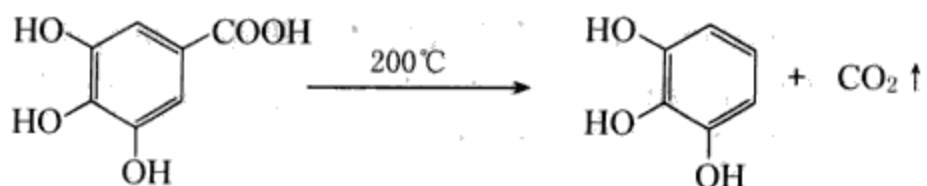
$\delta$ -醇酸也能发生分子内的脱水反应, 生成六元环  $\delta$ -内酯, 反应条件比  $\gamma$ -醇酸脱水要强烈。



4. 酚酸的脱羧反应 羧基的邻位或对位连有羟基的酚酸, 加热至其熔点以上时, 能发生脱羧反应, 生成相应的酚和二氧化碳。例如:







人体内糖、油脂和蛋白质等物质代谢产生的羟基酸，在酶催化下也能发生前述的氧化、脱水等化学反应。

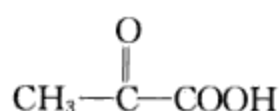
## 二、酮酸

脂肪羧酸分子中烃基上的氢被氧原子替代后产生的化合物称为氧代羧酸，可分为醛酸和酮酸。由于醛酸实际应用较少，这里只讨论酮酸。

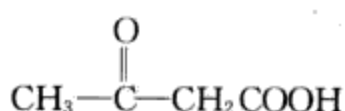
### (一) 酮酸的命名

根据酮基和羧基的相对位置不同，酮酸可分为  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  等酮酸。

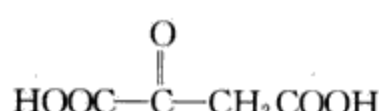
酮酸的命名也是以羧酸为母体，酮基作为取代基，酮基的位次用阿拉伯数字或希腊字母标明。例如：



$\alpha$ -丙酮酸  
pyruvic acid



$\beta$ -丁酮酸  
 $\beta$ -butanone acid

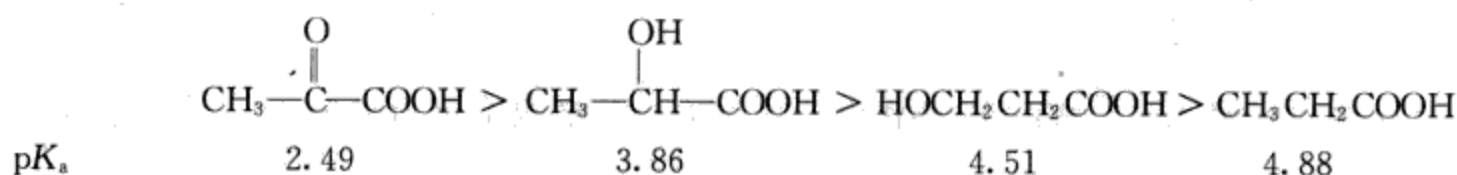


丁酮二酸 (草酰乙酸)  
butanone diacid

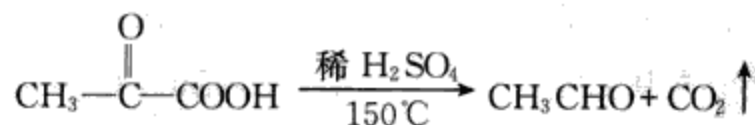
### (二) 酮酸的化学性质

酮酸分子中的酮基具有酮的性质，如酮基可以被还原成羟基，可与羰基试剂反应生成相应的产物；羧基可与碱成盐，与醇成酯等。由于酮基和羧基的相互影响及二者相对位置的不同，不同的酮酸又具有一些特殊性质。

1. 酸性 由于酮基的吸电子效应比羟基强，因此酮酸的酸性比相应的醇酸强，更强于相应的羧酸，且  $\alpha$ -酮酸的酸性比  $\beta$ -酮酸强。例如：

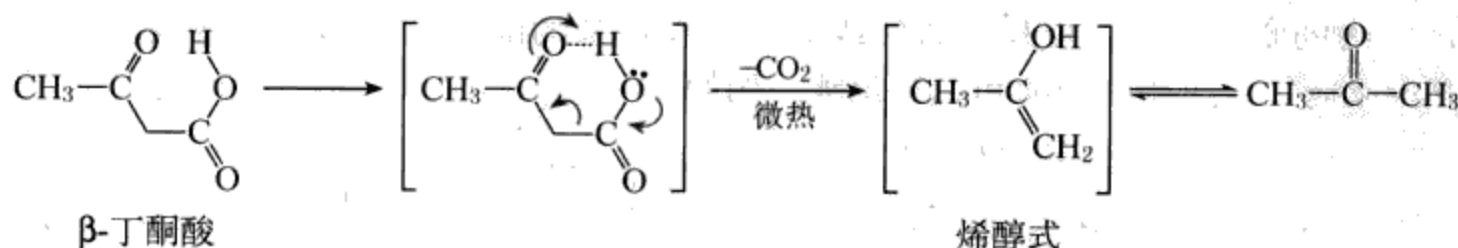


2. 脱羧反应  $\alpha$ -酮酸在稀硫酸作用下，受热发生脱羧反应，生成少一个碳原子的醛。



$\beta$ -酮酸比  $\alpha$ -酮酸更易脱羧，通常  $\beta$ -酮酸只能在低温下保存。

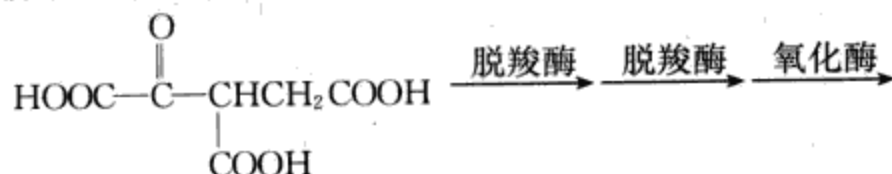
因为  $\beta$ -酮酸分子中的酮基氧具有吸电子诱导效应，且酮基氧原子与羧基中的氢原子形成分子内的氢键，发生电子转移。当分子受热时，通过形成一个六元环中间体，脱羧形成烯醇式结构的产物，然后重排得酮。由于  $\beta$ -酮酸脱羧产物是酮，故称为酮式分解。其过程如下：



$\beta$ -酮酸与浓碱共热，分解为两分子羧酸盐，称为酸式分解。



问题 10-2 试写出草酰琥珀酸在体内代谢产生琥珀酸的过程：



有些醇酸和酮酸为糖、油脂和蛋白质代谢的中间产物， $\beta$ -羟基丁酸、 $\beta$ -丁酮酸和丙酮，三者医学上称为酮体。正常人的血液中酮体的含量低于  $10\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ；糖尿病人因糖代谢不正常，靠消耗脂肪提供能量，其血液中酮体的含量在  $4\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  以上。由于  $\beta$ -羟基酸和  $\beta$ -丁酮酸均具有较强的酸性，所以酮体含量过高的晚期糖尿病患者易发生酮症酸中毒。

## 自读材料

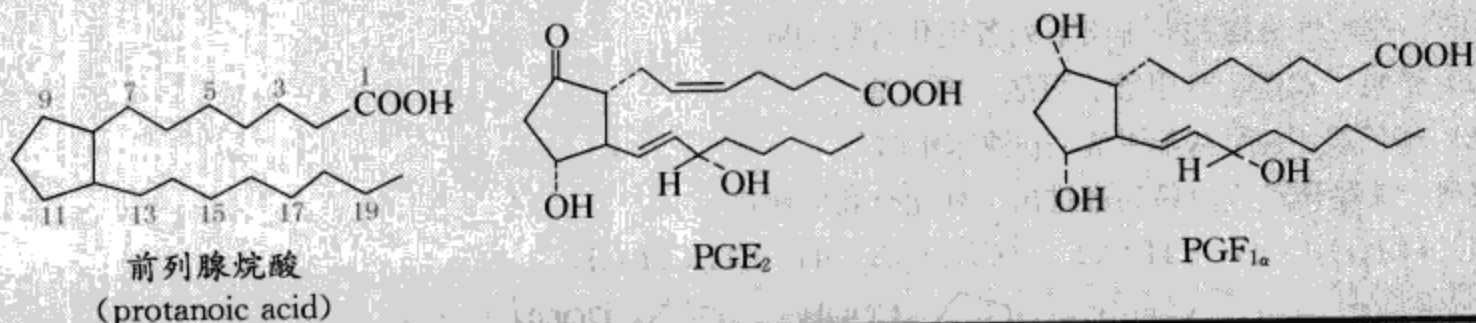
### 前列腺素

前列腺素 (prostaglandins, PG) 是两位美国妇产科医生 1930 年从人精液中发现能引起妇女子宫收缩和松弛的双重性能的物质。1935 年奥伊勒鉴定为脂溶性的二十碳有机酸，并误认为是前列腺分泌物，故称为前列腺素。

瑞典科学家 S. K. Bergstrom (贝格斯特隆) 1947~1962 年从 100kg 羊精囊中提出极少量的前列腺素，并确定了  $\text{PGE}_2$ 、 $\text{PGE}_{2\alpha}$ 、 $\text{PGD}_2$  的化学结构和特性，继后又分离出了其他一些前列腺素。Bergstrom 和他的学生——瑞典科学家 B. I. Samuelsson (萨穆埃尔松) 在研究前列腺素的生物合成机制时发现：花生四烯酸在不同环氧化酶作用下，经中间体  $\text{PGG}_2$  和  $\text{PGH}_2$  分别形成前列腺素  $\text{PGD}_2$ 、 $\text{PGE}_2$  和  $\text{PGE}_{2\alpha}$ 。1966 年之后英国科学家 J. R. Vane (范恩) 发现乙酰水杨酸 (阿司匹林) 等能抑制花生四烯酸合成前列腺素的第一步环加氧酶的活性，使  $\text{PGG}_2$  不能生成，从而切断了 PG 的合成。随后 Vane 和 Samuelsson 又发现了  $\text{PGI}_2$ 。由于以上三位科学家在前列腺素研究的成果，1982 年获得了诺贝尔医学奖。

研究证明 PG 遍及人体各个器官，含量极微，生物活性特强。它对生殖、心血管、呼吸、消化、神经、免疫诸系统和对水的吸收、平衡电解质、皮肤及炎症都有显著的生物活性。

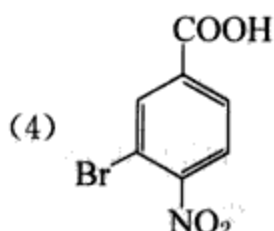
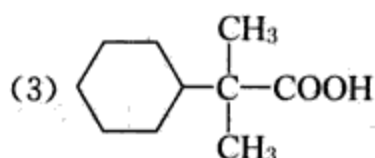
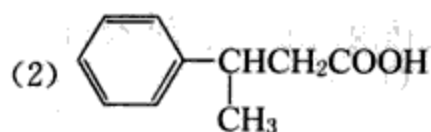
目前已分离、鉴定出 20 多种不同结构、不同性能的 PG，它们的分子结构都是以前列腺烷酸 (protanoic acid, PA) 为基本骨架，即含有一个五元环和两条支链的二十碳不饱和脂肪酸。随着分子中所含的酮基、羟基、双键数目和位置不同，形成了各种性能不同的 PG。 $\text{PGE}_2$  和  $\text{PGF}_{1\alpha}$  和前列腺烷酸的结构如下：





## 习 题

10-3 命名下列化合物:



10-4 写出下列化合物的结构式:

(1) 酒石酸

(2) 反-4-羟基环己烷甲酸 (构象式)

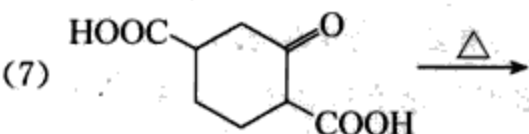
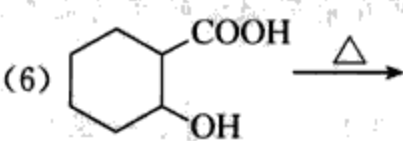
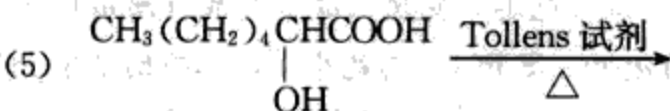
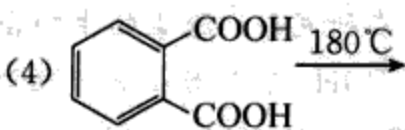
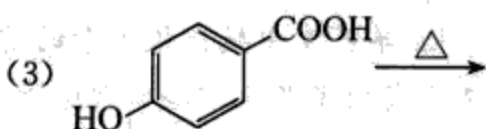
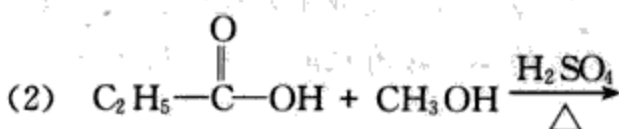
(3) 柠檬酸

(4) 没食子酸

(5) 对-氨基水杨酸

(6) 3-苯基-2-羟基丁酸

10-5 写出下列反应的主要产物:



10-6 用简单的化学方法区别下列各组化合物:

(1) 苯酚, 苯甲酸, 水杨酸

(2) 甲酸, 乙酸, 丙醛, 丙酮

10-7 按酸性由强到弱排出下列各组化合物的顺序:

(1) 甲酸、乙酸、苯甲酸、丙酸、丙二酸

(2) 苯甲酸、p-甲基苯甲酸、p-溴苯甲酸

10-8 按酯化反应由易到难排出下列化合物的顺序:

(1)  $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$   $\text{CH}_3\text{OH}$   $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$   $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (2)  $\text{HCOOH}$



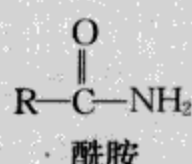
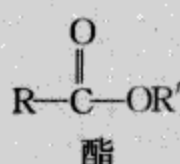
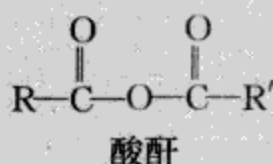
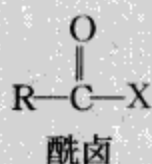
**10-9** 化合物 A( $C_8H_9Cl$ ) 用热浓  $KMnO_4$  处理, 得化合物 B( $C_7H_5ClO_2$ )。A 与金属镁在四氢呋喃溶液中反应, 接着用干冰(固态  $CO_2$ ) 处理, 酸化后得化合物 C( $C_8H_{10}O_2$ )。  $KMnO_4$  氧化 C, 得到间苯二甲酸, 写出 A、B、C 的结构式。

**10-10** 用 Fischer 投影式写出分子式均为  $C_5H_{10}O_3$  的四个具有旋光性的羟基酸的结构。

(李柱来)

## 第十一章 羧酸衍生物

羧酸分子的羧基中的羟基被-X(Br、Cl)、-OR、-OCOR、-NH<sub>2</sub>(或-NHR、-NR<sub>2</sub>)取代后所形成的化合物,分别称为酰卤、酸酐、酯和酰胺,总称为羧酸衍生物(derivatives of carboxylic acid)。结构通式分别如下:

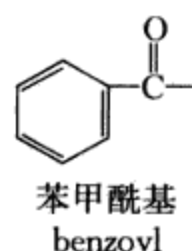
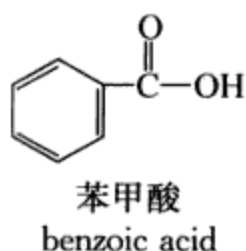
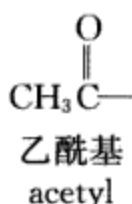
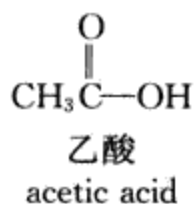


羧酸衍生物中最重要的是酯和酰胺,它们在自然界中普遍存在,例如:植物果实的香气成分、动物体内的脂肪和有些中草药的有效成分等都属于酯类化合物。多肽和蛋白质、尿素、青霉素和巴比妥类药物等属于酰胺类化合物。

### 第一节 羧酸衍生物的命名

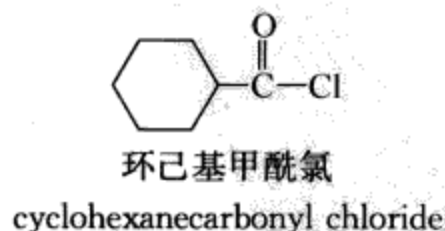
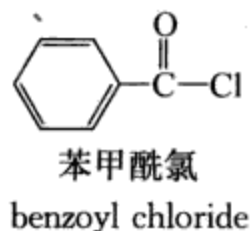
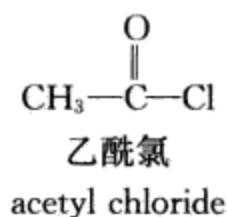
羧酸中去掉羧基中的羟基,剩余的部分称为酰基(acyl group)。酰卤(acyl halide)、酸酐(anhydride)、酯(ester)和酰胺(amide)均含有酰基,故统称为酰基化合物。

酰基的名称是将其羧酸名称的“酸”字变成“酰”字,再加“基”字即可。例如:



#### 一、酰卤的命名

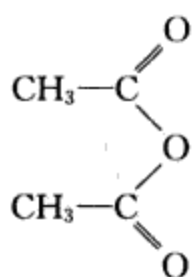
酰卤的命名,就是在酰基名称后加卤素名称来命名。例如:



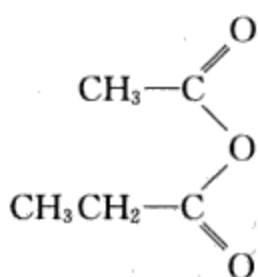
#### 二、酸酐的命名

酸酐的名称是在羧酸名称后加“酐”字,即称某酸酐,“酸”字常省略,称某酐。若为不同羧酸形成的酸酐,命名时将简单的羧酸写在前面,复杂的羧酸写在后面。例如:

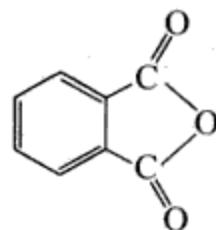




乙(酸)酐  
acetic anhydride



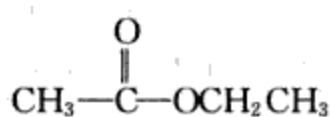
乙丙(酸)酐  
acetic propanoic anhydride



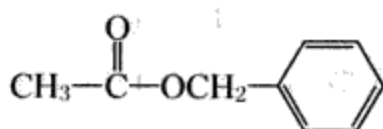
邻苯二甲酸酐  
phthalic anhydride

### 三、酯的命名

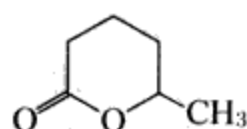
命名一元羧酸和一元醇生成的酯是先酸后酯,即称为“某酸某醇酯”,通常“醇”字省略。内酯(lactone)的命名是将其相应的“酸”字变为“内酯”,用希腊字母 $\gamma$ 或 $\delta$ 标明原羟基的位置。例如:



乙酸乙酯  
ethyl acetate



乙酸苄酯  
benzyl acetate



$\delta$ -己内酯  
 $\delta$ -caprolactone

二元羧酸和一元醇生成的酯命名为“某二酸某酯”。



乙二酸二乙酯  
diethyl ethanedioate



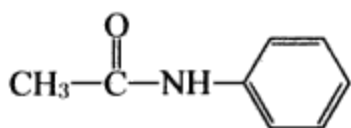
乙二酸甲乙酯  
ethyl methyl ethanedioate



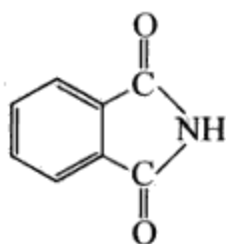
乙二酸单乙酯  
oxalic acid monoethyl ester

### 四、酰胺的命名

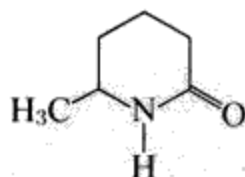
酰胺的名称是将相应羧酸的“酸”字去掉,加“酰胺”即可。环状的酰胺被称为内酰胺(lactam)。内酰胺的命名与内酯类似,用希腊字母标明原氨基位置,在“酰”字前加“内”字。例如:



乙酰苯胺  
acetanilide



邻苯二甲酰亚胺  
phthalimide

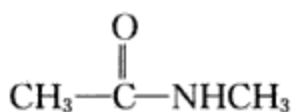


$\delta$ -己内酰胺  
 $\delta$ -caprolactam

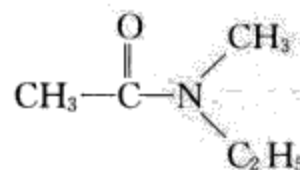
若酰胺的氮原子上连有烃基,则需在烃基前加字母“N”,表示烃基连在氮原子上。例如:



N,N-二甲基甲酰胺(DMF)  
N,N-dimethylformamide



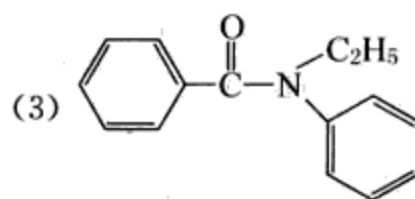
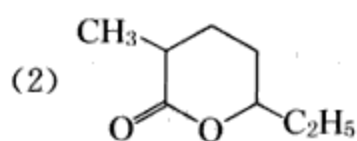
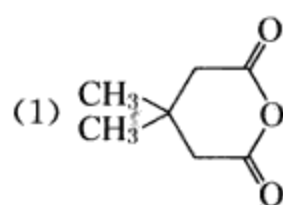
N-甲基乙酰胺  
N-methyl acetamide



N-甲基-N-乙基乙酰胺  
N-ethyl-N-methyl acetamide



## 问题 11-1 命名下列化合物



## 第二节 羧酸衍生物的性质

## 一、物理性质

低级酰卤和酸酐有刺激气味。挥发性酯具有令人愉快的气味，可用于制造香料。

酰卤、酸酐和酯类化合物的分子间不能形成氢键，酰胺分子间能形成氢键而缔合。因此，酰卤和酯的沸点比相应的羧酸低；酸酐的沸点较相对分子质量相近的羧酸低。酰胺的熔点、沸点均比相应的羧酸高。

所有羧酸衍生物均溶于乙醚、氯仿、丙酮和苯等有机溶剂。低级酰胺（如 N,N-二甲基甲酰胺）能与水混溶，是很好的非质子性溶剂。

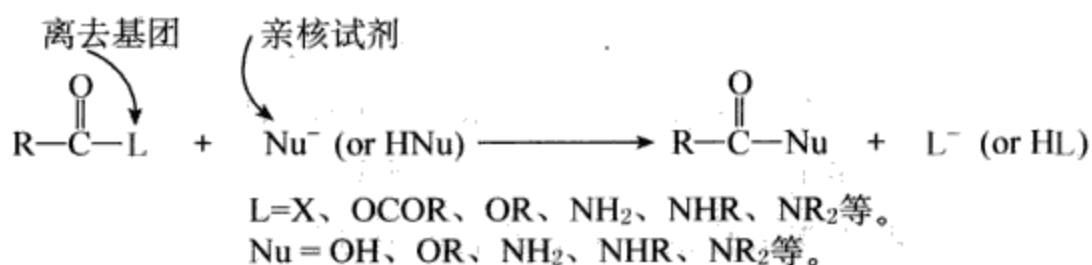
几种羧酸衍生物的物理常数如下（表 11-1）：

表 11-1 几种羧酸衍生物的物理常数

名 称	结构式	沸点 (°C)	熔点 (°C)	密度 (g/cm <sup>3</sup> )
乙酰氯	CH <sub>3</sub> COCl	51	-112	1.104
苯甲酰氯	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCl	197	-1	1.212
乙（酸）酐	(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> O	140	-73	1.082
邻苯二甲酸酐		284	131	1.527
乙酸乙酯	CH <sub>3</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	77	-84	0.901
苯甲酸乙酯	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	213	-34	1.043
乙酰胺	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	221	82	1.159
N,N-二甲基甲酰胺	HCON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	152.8	-61	0.9445
乙酰水杨酸			136	1.443

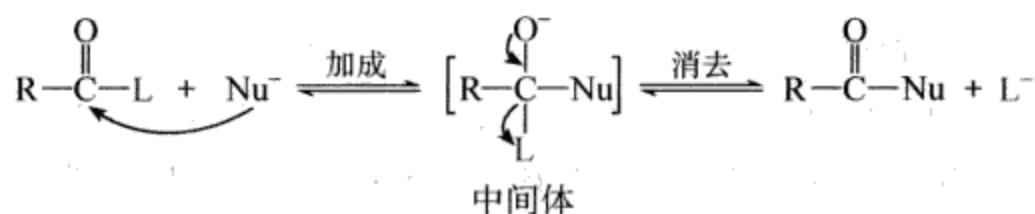
## 二、化学性质

在羧酸衍生物中，带部分正电荷的羰基碳容易受到亲核试剂的进攻，发生亲核取代反应，如与水、醇、氨（胺）等发生水解、醇解、氨（胺）解反应。

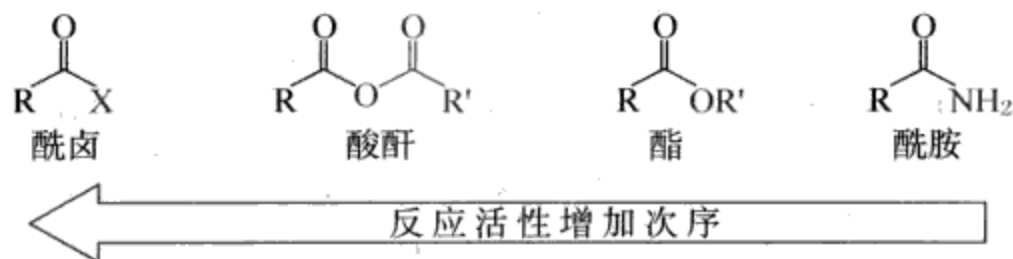


反应结果是离去基团 (L) 被亲核试剂 ( $\text{Nu}^-$ ) 取代, 故这类反应称为酰基亲核取代反应 (nucleophilic acyl substitution reaction)。

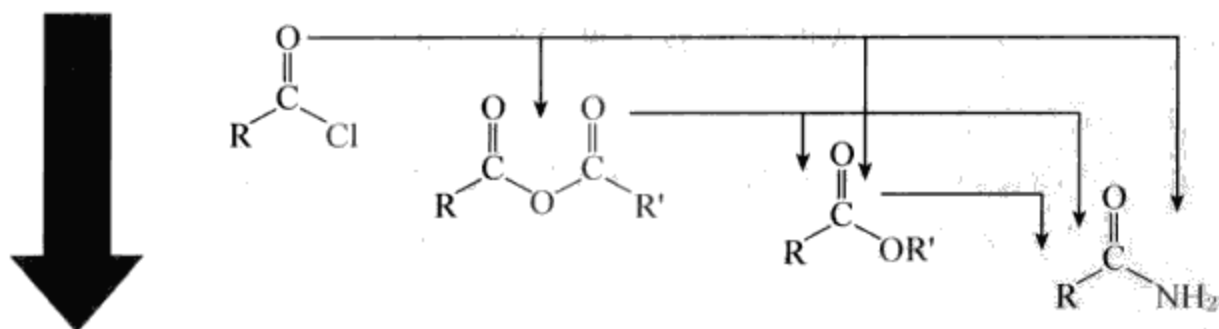
羧酸衍生物可以在酸性和碱性条件下与许多亲核试剂发生酰基亲核取代反应。反应分两步进行: 第一步, 亲核试剂进攻羰基碳, 发生亲核加成反应, 形成四面体结构的中间体; 第二步, 中间体发生消除反应, 形成恢复碳氧双键的取代产物。反应的最终结果是亲核试剂取代了离去基团, 在取代过程中经历了亲核加成和消除反应两个步骤。羧酸衍生物在碱性催化下的亲核取代反应可用下列通式表示:



酰基亲核取代反应速率, 受其分子中的电子效应和空间效应的影响。第一步, 亲核加成形成四面体结构的中间体时, 若 R 为能使中间体稳定, 且体积又小的基团, 则有利于亲核加成反应, 反应速率就快; 反之, 不利于加成, 反应速率就慢。第二步, 消除反应的速率取决于离去基团  $\text{L}^-$  的碱性, 碱性越弱, 越利于离去基团离去, 反应越易进行。羧酸衍生物发生在酰基碳上的亲核取代反应的活性次序是:



通常较活泼的羧酸衍生物能直接转化成较不活泼的羧酸衍生物。例如, 酰卤能转化成酸酐、酯和酰胺; 酸酐能转化成酯和酰胺; 酯能转化为酰胺。但后者均不能直接转换成前者。下列图示较直观地体现了四种羧酸衍生物亲核取代反应的难易次序。

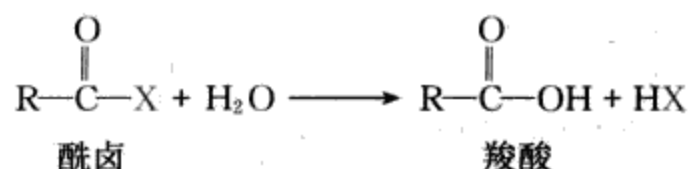


羧酸衍生物的主要化学性质是可以发生水解、醇解和氨解, 其产物是羧酸衍生物中的酰基取代了水、醇(或酚)、氨(或伯胺、仲胺)中的氢原子, 形成羧酸、酯、酰胺等取代产物。

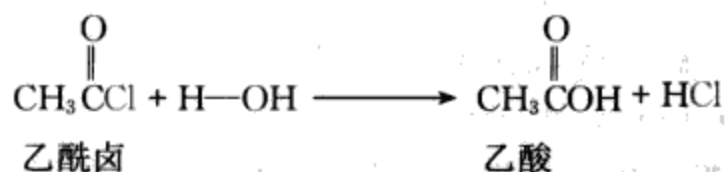
### (一) 酰卤

酰卤经历水解、醇解和氨解反应, 卤原子可被亲核试剂  $\text{OH}^-$  取代生成酸, 被  $\text{OR}^-$  取代生成酯, 被  $\text{NH}_2$  取代生成酰胺。酰卤是羧酸衍生物中活性最强的化合物。

#### 1. 水解反应 (hydrolysis) 酰卤与水反应生成羧酸。



酰氯易与水反应，有些无需催化剂，反应就能顺利进行。



乙酰氯与水的反应非常剧烈，遇空气中痕迹量的水分即能潮解，存放时需注意防潮。

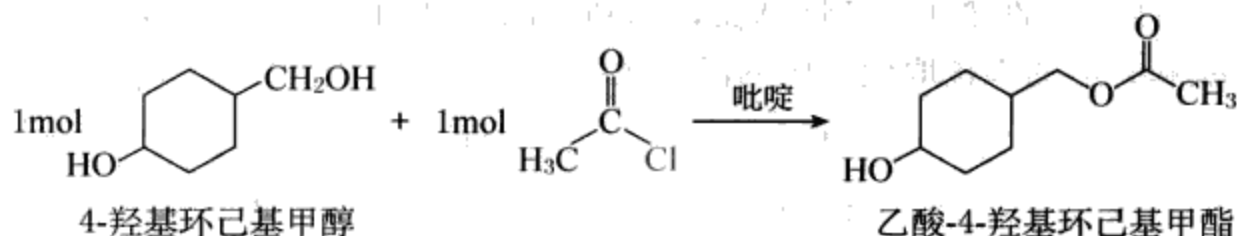
2. 醇解反应 (alcoholysis) 酰卤与醇反应生成酯。



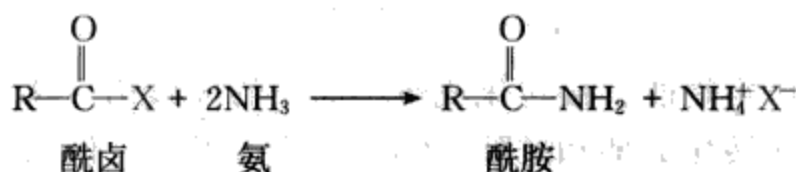
酰卤与醇的反应很容易进行，通常用该法合成酯。反应中常加一些碱性物质例如氢氧化钠、吡啶或三级胺来中和反应产生的副产物卤化氢，以加快反应的进行。



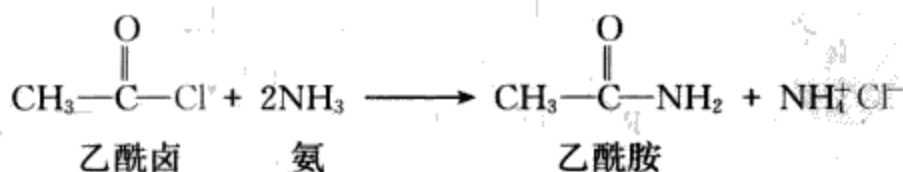
醇解反应的速率受醇羟基空间位阻影响较大，伯醇与酰氯反应比仲醇和叔醇容易。例如：



3. 氨解反应 (ammonolysis) 酰卤与氨反应生成酰胺。

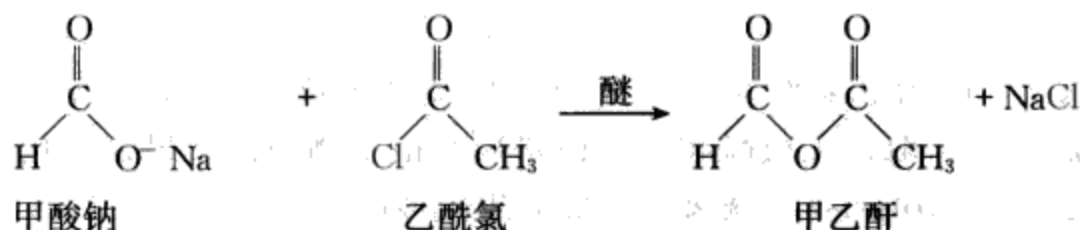


酰卤与氨反应迅速，反应中产生的卤化氢可通过加入过量的氨除去。有机胺 ( $\text{R}-\text{NH}_2$ ) 也能与酰卤反应，生成取代酰胺 (见第十二章)。



## (二) 酸酐

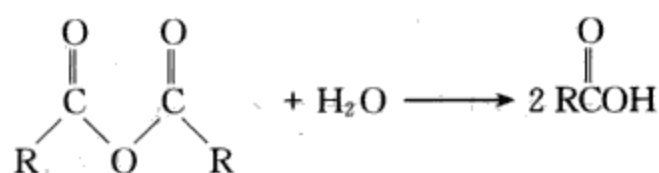
通常，羧酸在脱水剂作用下，通过分子间脱水，有利于制备对称酸酐 (见第十章)，而羧酸盐与酰氯反应，可制备不对称酸酐。例如：



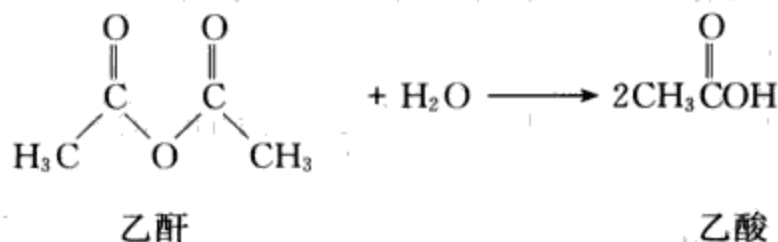


酸酐与酰卤相似，均能发生水解、醇解和氨（胺）解反应，但反应活性不如酰卤高。

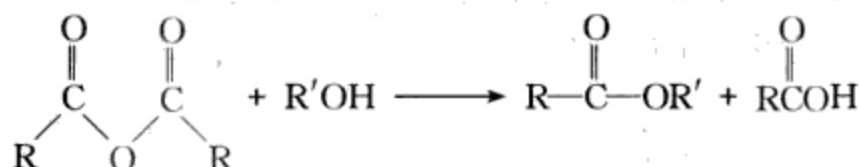
1. 水解反应 酸酐与水反应，生成羧酸，其通式如下：



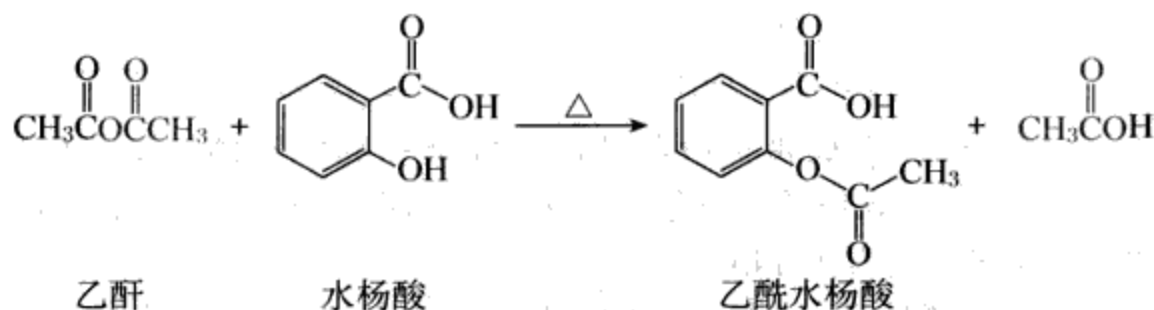
反应速率取决于酸酐在水中的溶解度，乙酸酐非常容易与水反应。



2. 醇解反应 酸酐与醇或酚反应，生成酯和羧酸，反应通式如下：

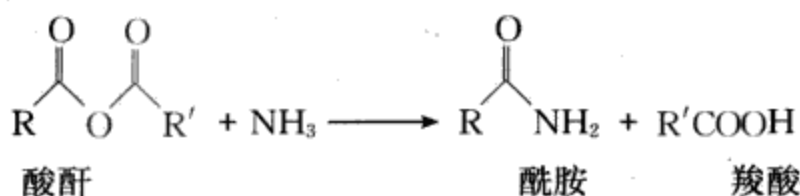


酰卤和酸酐均易与醇反应，是制备酯的重要方法之一。例如：



酰卤和酸酐的醇解均是在醇（或酚）分子中的羟基（或酚羟基）上引入酰基，故称酰化反应（acylating reaction），提供酰基的化合物称酰化剂（acylating agent）。酰卤和酸酐是最常用的酰化剂。在医药上可利用酰化反应降低某些药物的毒性，同时提高药物的脂溶性，改善药物在人体的吸收，达到提高疗效的目的。

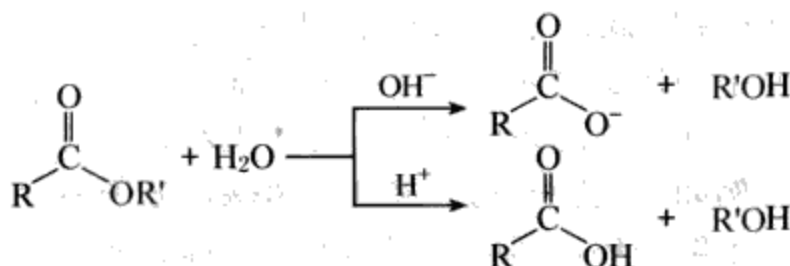
3. 氨解反应 酸酐与氨反应，生成酰胺和羧酸盐，反应通式如下：



### （三）酯

酯的制备方法主要是羧酸与醇在无机酸的催化下发生的酯化反应（可见第十章）和酰氯与醇在碱催化下的反应（见本章酰氯的醇解）。羧酸与醇反应制备酯仅限于简单的醇，酰氯与醇反应制备酯是通用的方法。

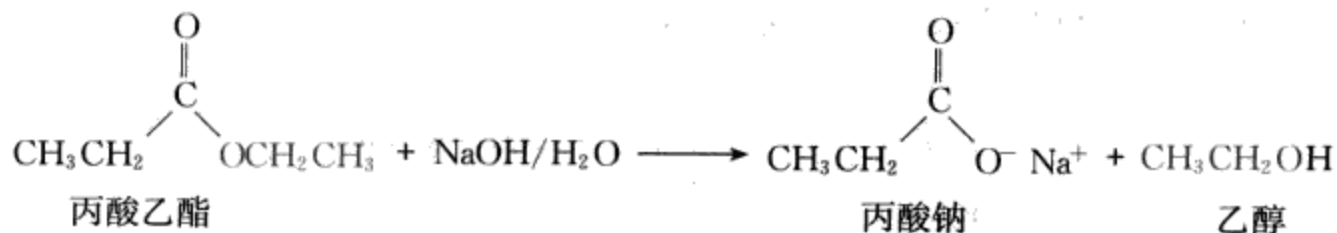
1. 酯的水解反应 酯较酰卤和酸酐稳定，需要在碱作用下或无机酸催化并加热（内酯除外）的条件下才能进行反应。



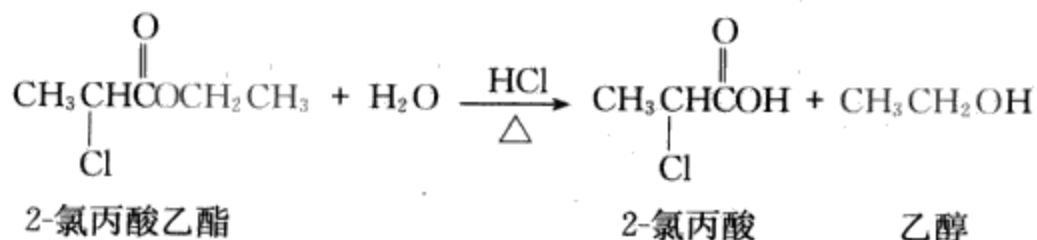




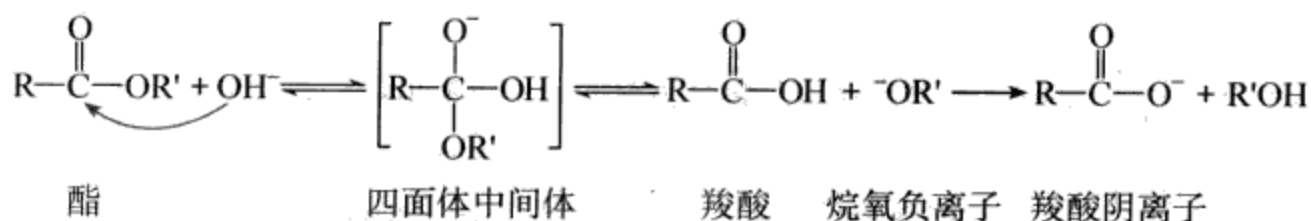
酯在碱性条件下水解，发生酰氧键断裂。例如：



羧酸与伯醇和仲醇形成的酯在酸性条件下水解，通常也发生酰氧键断裂。例如：



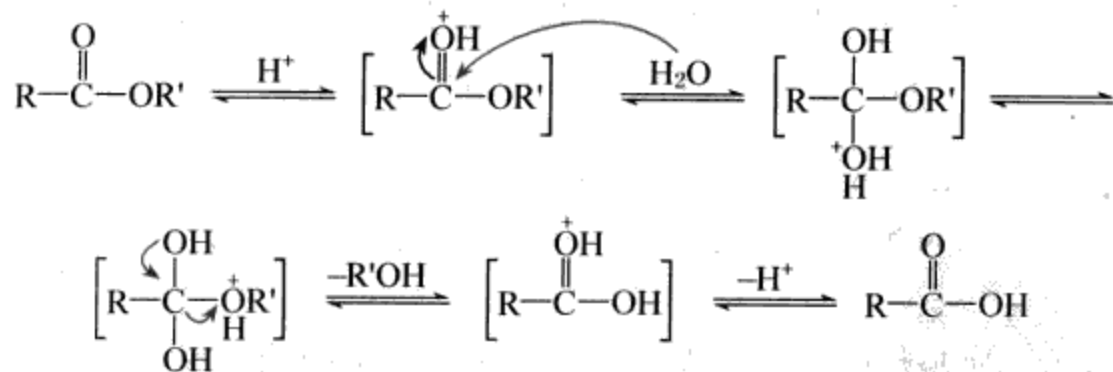
**酯在碱溶液中的水解反应机制：**酯在碱性溶液中的水解，产生碱性较强的烷氧基负离子和酸性较弱的羧酸，二者发生反应使平衡移向产物，故酯的碱性水解是不可逆的。其反应机制如下：



$\text{OH}^-$  进攻酯的羰基碳，形成带负电荷的四面体结构的中间体，是反应速率最慢的一步。紧接着烷氧基离去，形成羧酸和烷氧基负离子，两者迅速发生酸碱中和反应（不可逆反应），生成酰氧基负离子（盐）和醇。

酯在碱溶液中的水解反应的速率主要取决于四面体的中间体的稳定性；凡能分散负电荷的取代基，即在酯羰基附近连有的吸电子基越多，可使中间体稳定，反应越易进行。

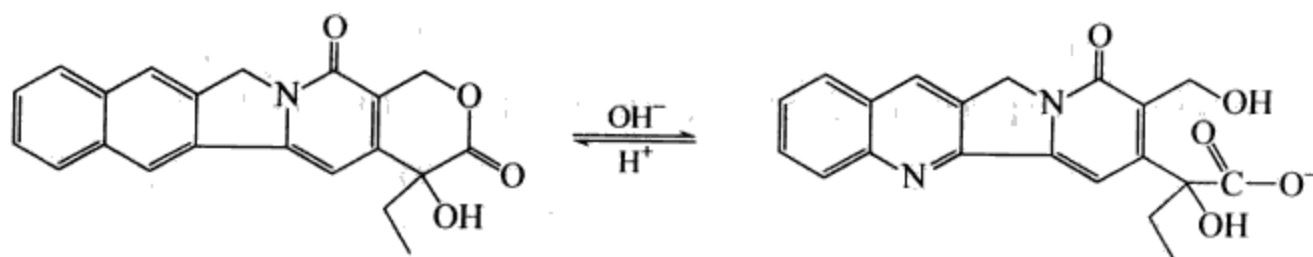
**酯的酸催化水解反应机制：**酯的酸性水解是通过酯羰基质子化后的共轭酸进行的可逆反应，其反应机制如下：



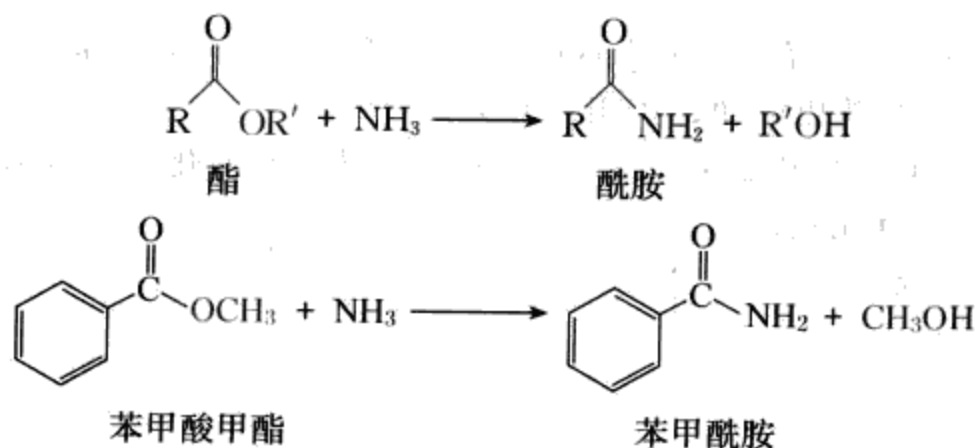
反应的第一步是酯中羰基质子化，从而增加羰基碳的正电性，有利于亲核试剂的进攻。第二步是质子化的羰基与  $\text{H}_2\text{O}$  加成形成带正电荷的四面体结构的中间体。第三步是质子转移和消除醇分子，生成羧酸。

该反应速率取决于形成四面体结构中间体的稳定性。与碱溶液水解反应一样，R 和  $\text{OR}'$  基团体积增大，反应速率降低；与碱液水解不同的是中间体带正电荷，所以 R 和  $\text{OR}'$  基团供电子能力增强，使中间体稳定而水解反应速率加快。

内酯和一般的酯一样，在一定的条件下也容易发生水解反应，水解伴随开环。内酯类药物开环之后往往失效。例如，抗肿瘤药—羟基喜树碱，分子中含有  $\delta$ -内酯结构是抗肿瘤活性中心，在碱性条件下水解开环，形成  $\delta$ -羟基酸盐，即失效。

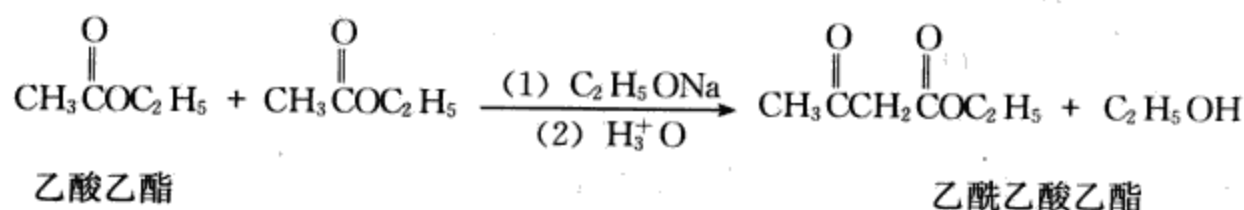


2. 酯的氨解反应 酯可以与氨发生氨解反应，生成酰胺和醇，其通式如下：

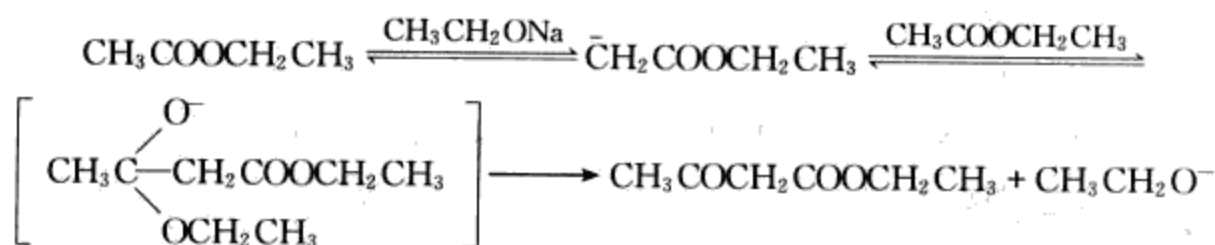


问题 11-2 阿司匹林（乙酰水杨酸）是一种常用的解热镇痛、抗风湿药。（1）如何以水杨酸为原料制取阿司匹林？用反应式表示之。（2）为什么阿司匹林应置于干燥处密闭保存？（3）怎样检查阿司匹林已潮解变质？

3. 酯缩合反应 具有 $\alpha$ -H的酯，在醇钠作用下能发生类似醇醛缩合反应。即一分子酯的 $\alpha$ -H被另一分子酯的酰基取代生成酮酸酯，称为酯缩合反应或 Claisen（克莱森）缩合反应。例如：



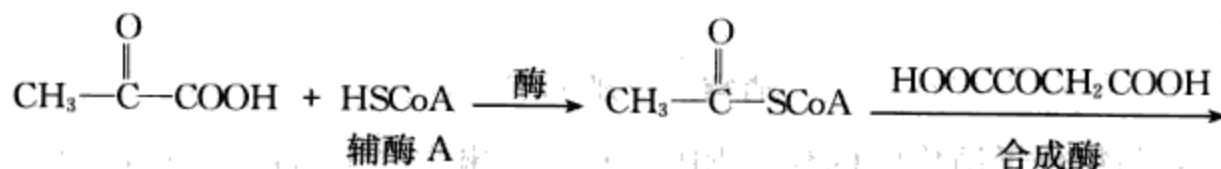
酯缩合反应的机制如下所示：

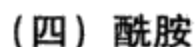


不具 $\alpha$ -H的酯（如苯甲酸酯、甲酸酯、草酸酯和碳酸酯等）可以提供羰基，与具有 $\alpha$ -H的酯起缩合反应，称为交叉 claisen 酯缩合反应。例如：



酯缩合反应在有机和药物合成方面具有很重要的价值。酯缩合反应也是生物体内一个重要的生化反应。例如，丙酮酸与草酰乙酸经酶催化缩合成柠檬酸（辅酶 A 和乙酰辅酶 A 见第十九章）。





酰胺比酰卤、酸酐和酯更稳定。需要在强酸或强碱的催化下，经较长时间的加热回流，方可水解成羧酸或羧酸盐。

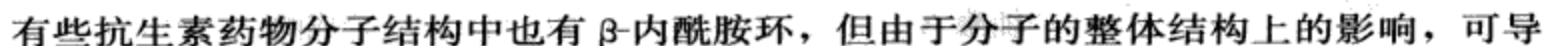
$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array} & \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+} & \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCOH} \end{array} + \text{NH}_4^+ \\
 \text{酰胺} & & \text{羧酸}
 \end{array}$$
  

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} + \text{H}_2\text{O} & \xrightarrow[\Delta]{\text{H}_2\text{SO}_4} & \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} + \text{NH}_4^+\text{HSO}_4^- \\
 \text{2-苯基丁酰胺} & & \text{2-苯基丁酸}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array} & \xrightarrow{\text{OH}^-} & \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCO}^- \end{array} + \text{NH}_3 \\
 \text{酰胺} & & \text{羧酸盐}
 \end{array}$$
  

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array} + \text{KOH}/\text{H}_2\text{O} & \xrightarrow{\triangle} & \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CO}^- \text{K}^+ \end{array} + \text{NH}_3 \\
 \text{乙酰胺} & & \text{乙酸钾盐}
 \end{array}$$

许多天然抗生素都含有  $\beta$ -内酰胺环，例如，青霉素 G 钾或钠盐其分子结构中含有  $\beta$ -内酰胺环，遇酸、碱很容易失效。其水溶液在室温条件下也不稳定，容易发生水解，因此，在临床上，通常使用粉针剂型，注射前临时配制注射液。



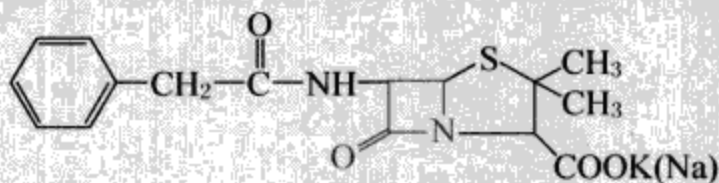
致稳定性增强,例如,头孢菌素Ⅳ的 $\beta$ -内酰胺环是与六元环稠合,它比青霉素G较稳定,临床上使用的有片剂的剂型。

### 自读材料

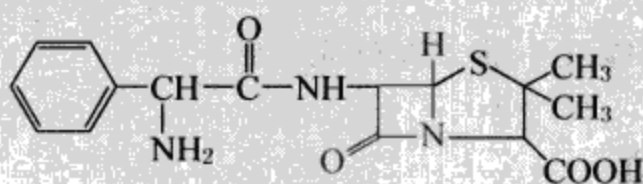
#### $\beta$ -内酰胺抗生素

1928年夏天,英国细菌学家 Alexander Fleming (A. 弗莱明) 外出度假时,未将接种有金色葡萄球菌的培养皿放入孵箱里,葡萄球菌和从外界飘入培养皿里的特异绿色霉菌同时在培养皿中生长。弗莱明度假返回后,发现带绿色霉菌培养皿的葡萄球菌消失了。他推断是绿色霉菌产生了能杀死葡萄球菌的化学物质。此后,他与澳大利亚病理学家 Howard Walter Florey (H. W. 弗洛里) 和在英国避难的德国人 Ernst Boris Chain (E. B. 钱恩) 合作,于1939年分离出了青霉素 (penicillin)。随后他们进行了青霉素治疗动物(老鼠)和人体细菌感染的试验,取得了成功。1943年开始在军队中使用青霉素,1944年用于民众。至今没有可替代青霉素用于治疗葡萄球菌和链球菌引起的各种疾病的药物。弗莱明、弗洛里和钱恩发现青霉素及其治疗各种不同感染,他们获得了1945年诺贝尔医学奖。

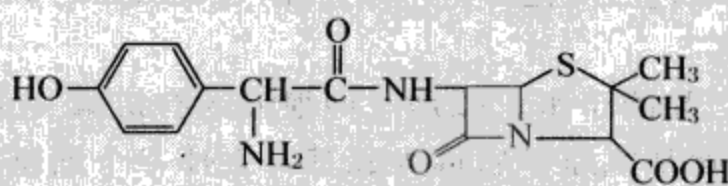
与青霉素结构相似的头孢菌素 (cephalosporins) 同属 $\beta$ -内酰胺抗生素,分子中都含有一个四元环的 $\beta$ -内酰胺。 $\beta$ -内酰胺稠合一个含硫五元杂环的称青霉素,稠合含硫的不饱和六元杂环的称为头孢菌素。天然青霉素和头孢菌素经半合成结构改造,得到稠杂环侧链不同,生物活性和使用范围各异的两大系列的化合物,部分常见的 $\beta$ -内酰胺抗生素 ( $\beta$ -lactam antibiotics) 的结构如下:



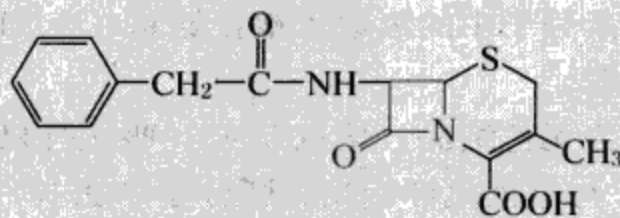
青霉素G钾(钠)



氨苄青霉素



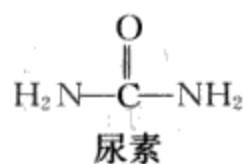
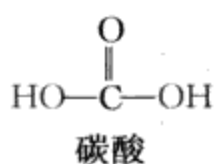
羟氨苄青霉素(阿莫西林)



头孢菌素Ⅳ

### 第三节 碳酸衍生物

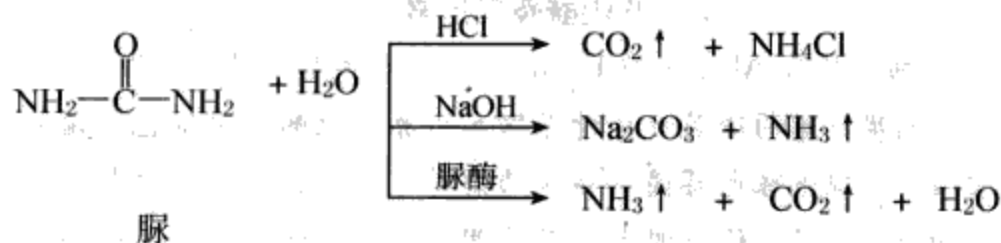
碳酸是两个羟基共用一个羰基的二元酸。碳酸分子中的两个羟基被其他基团取代,所形成的化合物称为碳酸衍生物 (derivatives of carbonic acid)。例如,当碳酸分子中的两个羟基被氨基 ( $-\text{NH}_2$ ) 取代,形成的化合物为尿素。尿素就是碳酸衍生物。



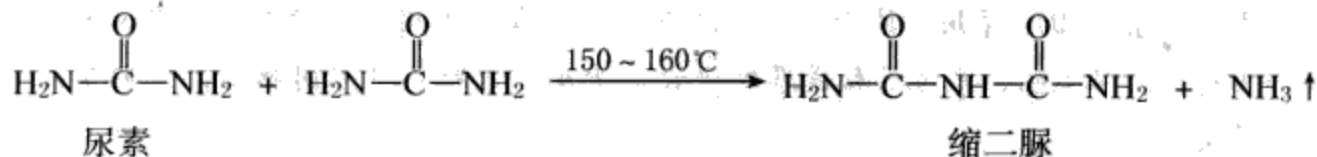
## 一、尿素

尿素 (urea) 又称脲, 是碳酸的二元酰胺, 是哺乳动物体内蛋白质代谢的最终产物, 成人每天经尿排泄约 25~30g 脲。脲具有弱碱性, 不能使石蕊试纸变色, 易溶于水和乙醇, 难溶于乙醚。其化学性质如下:

1. 水解 尿素具有一般酰胺的性质, 在脲酶、酸或碱催化下发生如下反应:



2. 缩二脲的生成和缩二脲反应 将尿素缓慢加热至 150~160℃ (温度过高时分解), 两分子脲缩合成缩二脲, 并放出氨。

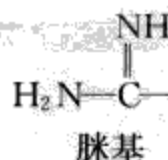
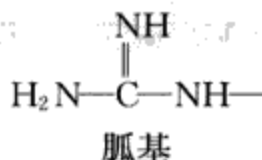
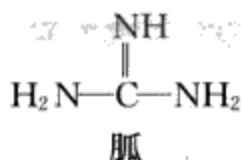


缩二脲难溶于水, 可互变成烯醇型而溶于碱溶液。在缩二脲的碱性溶液中加入适量稀的硫酸铜溶液, 溶液呈紫红色或紫色, 这个反应称为缩二脲反应 (biuret reaction)。凡分子中含有两个或两个以上酰胺键  $\left[ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad | \\ -\text{C}-\text{N}- \end{array} \right]$  结构的化合物 (如草二酰胺、多肽和蛋白质) 都能发生缩二脲反应。

## 二、胍

尿素分子中的氧原子被亚氨基 (=NH) 取代后的化合物, 称为胍 (guanidine), 又称亚氨基脲。

胍为无色结晶, 熔点 50℃, 吸湿性极强, 易溶于水。胍是一种很强的有机碱 ( $\text{p}K_{\text{a}} = 13.8$ ), 与氢氧化钾相当。胍分子中去掉一个氨基氢原子后称为胍基, 去掉一个氨基后称为脒基。

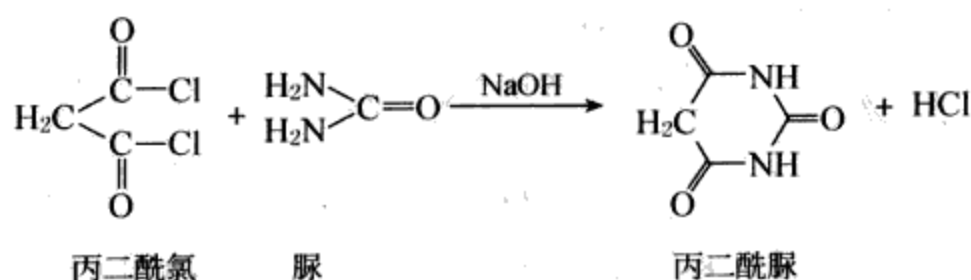


有些胍的衍生物具有生理活性, 例如, 精氨酸 (见第十七章)、链霉素、吗啉胍 (病毒灵) 等分子结构中都含有胍基。

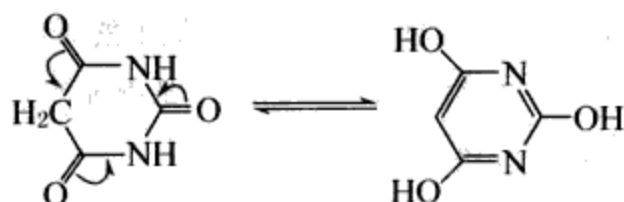
## 三、丙二酰脲

丙二酰脲 (malonyl urea) 为无色结晶, 熔点为 245℃, 微溶于水。它可以由尿素与丙二酰氯作用, 发生氨解反应, 得到的产物就是丙二酰脲。

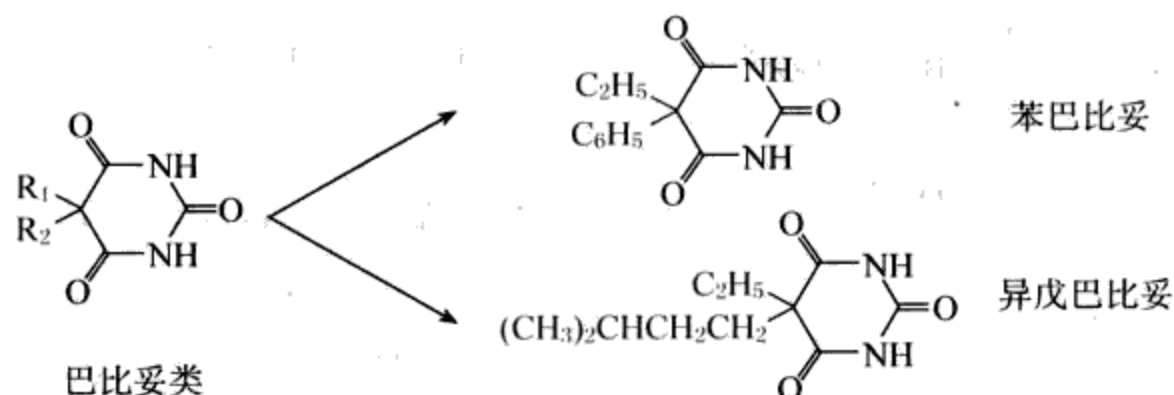




丙二酰脲分子的结构中有一个活泼的亚甲基和两个二酰亚氨基，能够发生酮式-烯醇式互变异构现象：

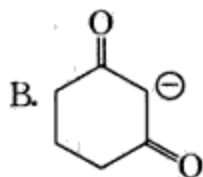
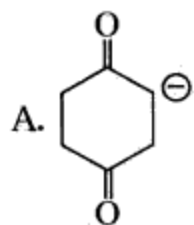


烯醇式表现出比乙酸 ( $\text{pK}_a = 4.76$ ) 还强的酸性 ( $\text{pK}_a = 3.85$ )，故常称为巴比妥酸 (barbituric acid)。巴比妥酸本身无生物活性，其分子中的亚甲基上两个氢原子被乙基、苯基等烃基取代所形成的衍生物具有镇静、催眠和麻醉作用。这些药物总称为巴比妥 (barbital) 类药物。



巴比妥类药物有成瘾性，用量过大会危及生命。

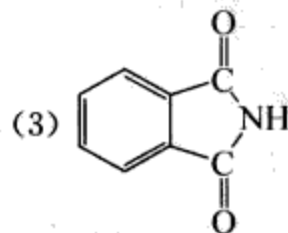
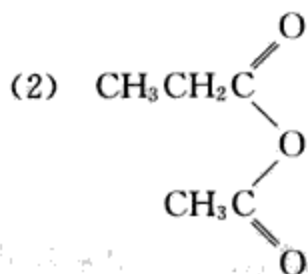
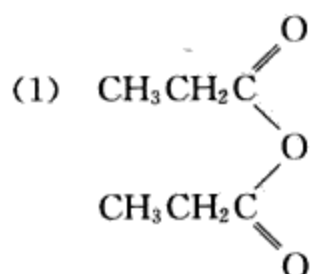
问题 11-3 下面烯醇式 A 和 B 的稳定性，哪种说法是正确的？

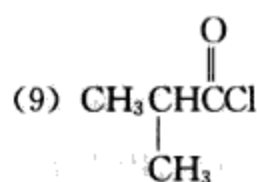
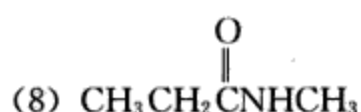
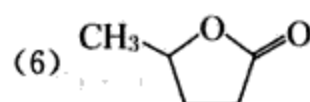
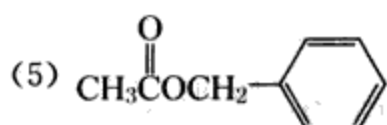
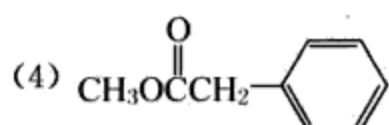


- (1) A 比 B 稳定      (2) B 比 A 稳定      (3) A 和 B 一样稳定      (4) 二者不可比较

## 习 题

11-4 命名下列化合物：





11-5 写出下列化合物的结构式:

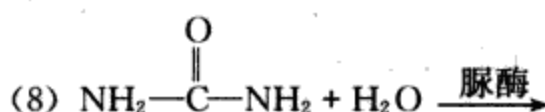
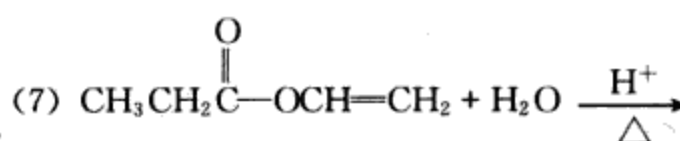
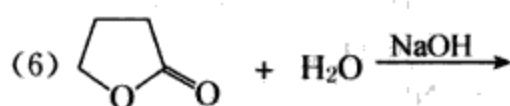
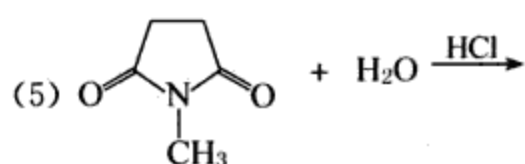
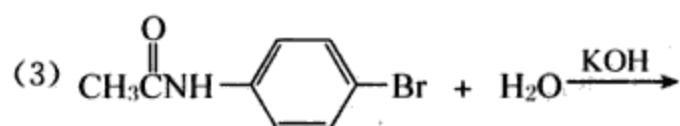
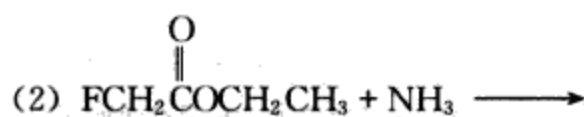
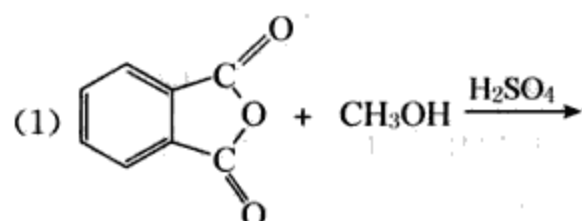
(1) DMF (2) N-甲基-N-乙基苯甲酰胺

(3) 3-氯丁酰氯 (4) 3-甲基邻苯二甲酸酐

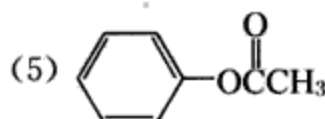
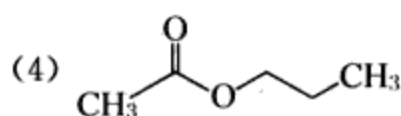
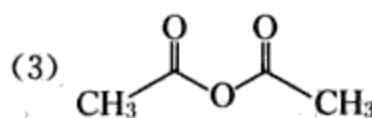
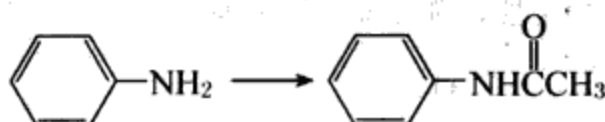
(5) 2-甲基丁二酸二甲酯 (6) 乙酰苄胺

(7) 甲基丙烯酸甲酯 (8) 2-羟基丙酸乙酯

11-6 完成下列反应式, 写出主要产物:



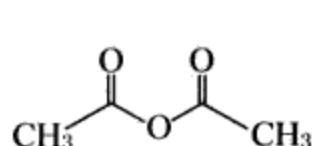
11-7 指出下面苯胺转化成乙酰苯胺的反应中, 哪个试剂不能参与反应生成目标产物?



11-8 解释实验现象: 邻苯二甲酰亚胺溶于稀碱。

11-9 按要求排序:

(1) 按递减顺序排列下列化合物的水解活性:

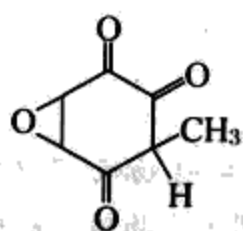


(2) 按递减顺序排列下列化合物的醇解活性:

苯甲酰氯, 对氯苯甲酰氯, 对硝基苯甲酰氯, 对甲氧基苯甲酰氯



11-10 土曲霉酸是一种天然抗生素，其实际结构是下面结构的烯醇式异构体，写出该抗生素最稳定的两个烯醇式异构体，并比较这两个异构体稳定性的大小。



(叶 玲)

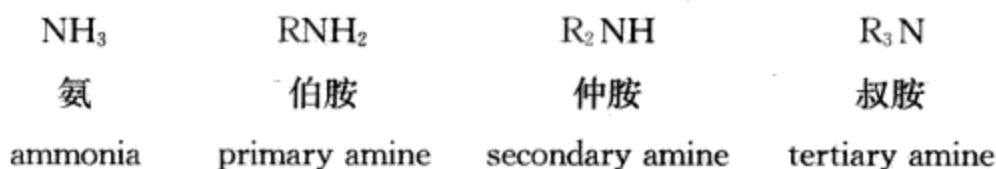
## 第十二章 胺和生物碱

有机化合物中含氮的化合物主要有胺类、生物碱、杂环化合物和氨基酸等。本章着重介绍胺类及其有关的化合物的结构与性质,其次简单阐述生物碱的基本概念。杂环化合物和氨基酸分别在第十四章和第十七章学习。

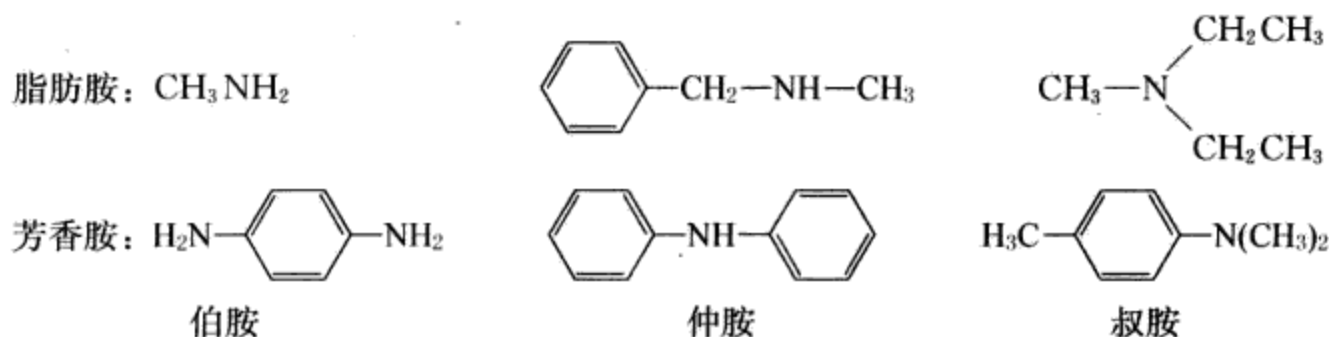
### 第一节 胺

#### 一、胺的分类和命名

胺 (amine) 是氨分子中的氢原子被烃基取代的产物。氮原子上连有 1 个、2 个和 3 个烃基的胺分别称为伯胺 ( $1^\circ$ 胺)、仲胺 ( $2^\circ$ 胺) 和叔胺 ( $3^\circ$ 胺)。

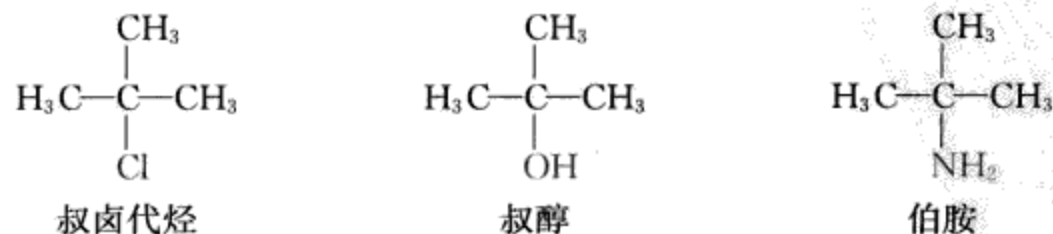


胺分子中的氮原子与脂肪烃基相连的为脂肪胺 (aliphatic amine), 与芳环直接相连的为芳香胺 (aromatic amine)。



伯、仲、叔胺中分别含有氨基 ( $-\text{NH}_2$ )、亚氨基 ( $-\text{NH}-$ ) 和次氨基 ( $-\text{N}-$ )。

胺的这种分类方法与醇、卤代烃不同。伯、仲、叔胺是由  $\text{NH}_3$  分子中氮原子上的氢被烃基取代的个数来确定的, 而卤代烃和醇的伯、仲、叔分类则是根据卤素或羟基所连接的碳原子的类型而定。例如:



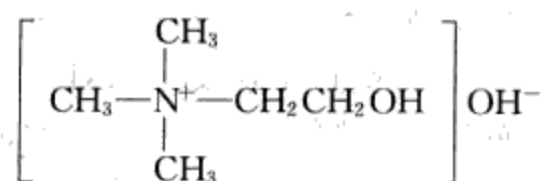
相应于氢氧化铵和铵盐的四烃基取代物, 分别称为季铵碱和季铵盐 (quaternary ammonium ion)。



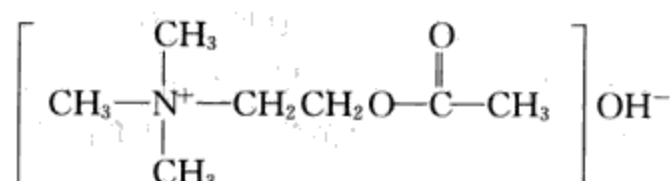
上述分子中的 4 个 R 可以相同也可以不同, 季铵盐中的  $\text{X}^-$  可以是卤素离子也可以是

酸根离子。

机体中最重要的季铵碱是乙酰胆碱。它是由胆碱与乙酰辅酶 A 在胆碱能神经末梢合成的。胆碱和乙酰胆碱的结构如下：

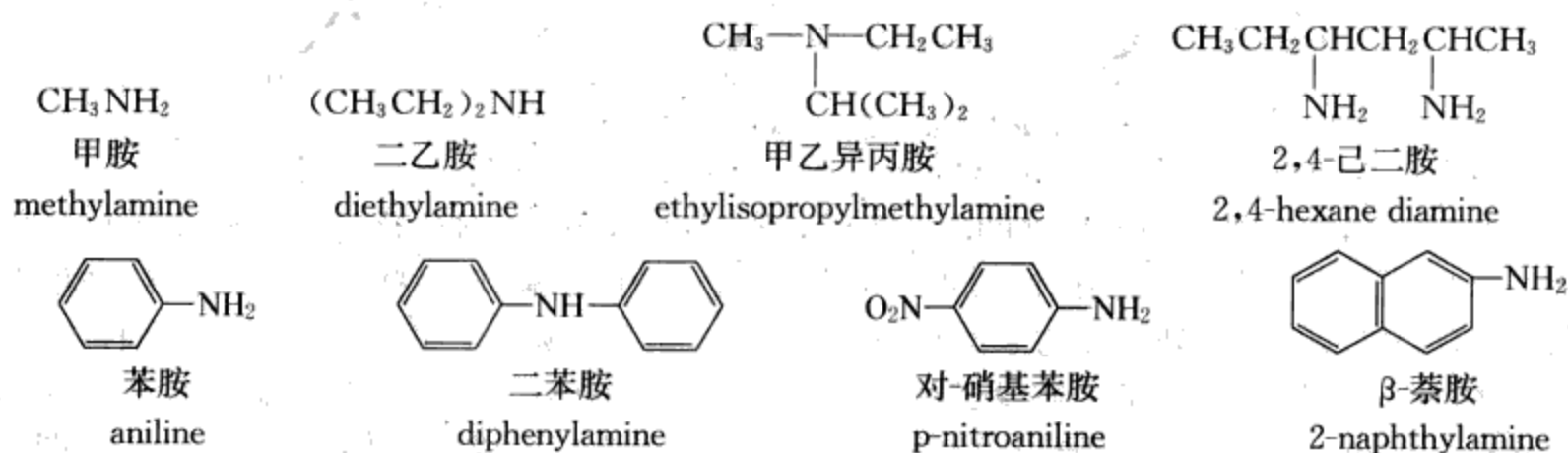


胆碱

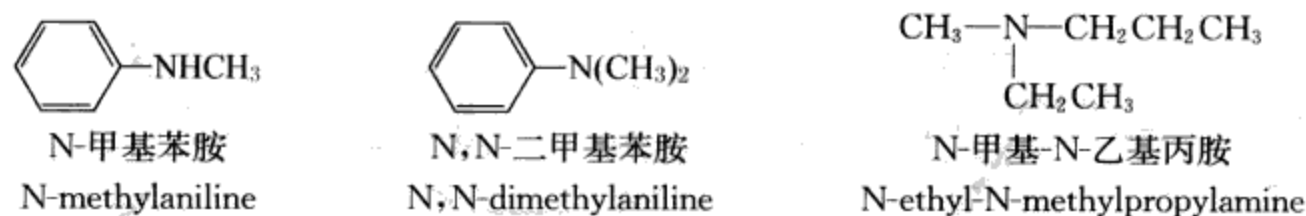


乙酰胆碱

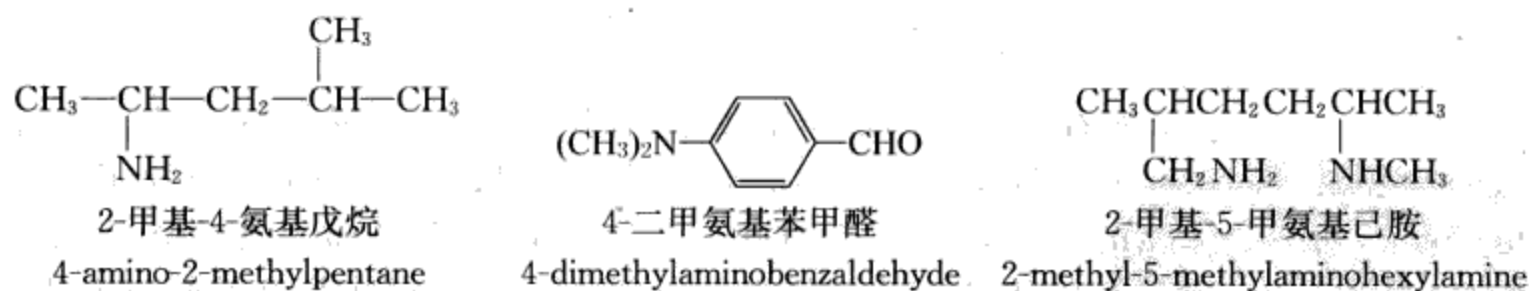
简单胺的命名一般以胺为母体，先写出连于氮原子上相同烃基的数目和名称，再以“胺”字作词尾；如果与氮相连的烃基不相同，则按“优先基团后列出”原则排列烃基。例如：



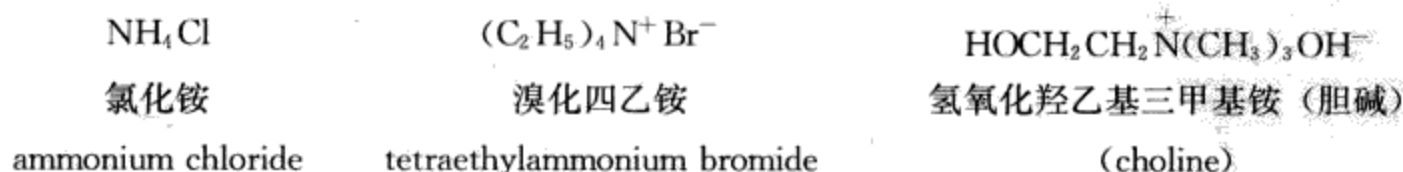
若芳香胺的氮原子上连有脂肪烃基，命名时常以芳香胺为母体，在脂肪烃基名称前标上“N”，表示此烃基直接连接在氮原子上（也可按类似方法命名脂肪仲、叔胺）。例如：



结构复杂胺命名可将氨基作取代基，烃或其余结构部分作为母体。例如：



季铵盐、季铵碱和胺的盐类的命名类似无机铵类化合物。例如：

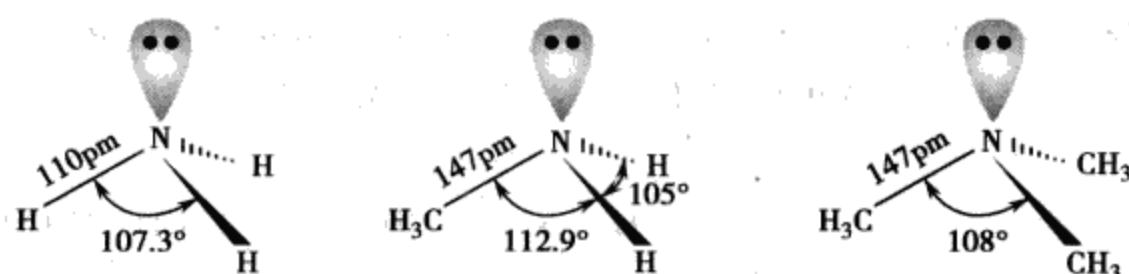


命名胺类化合物时应注意“氨”、“胺”、“铵”字的用法。表示基团时用“氨”，如氨基、亚氨基、甲氨基（ $\text{CH}_3\text{NH}-$ ）、氨甲基（ $\text{H}_2\text{NCH}_2-$ ）等；表示氨的烃类衍生物时用“胺”；表示季铵类化合物或胺的盐时用“铵”。



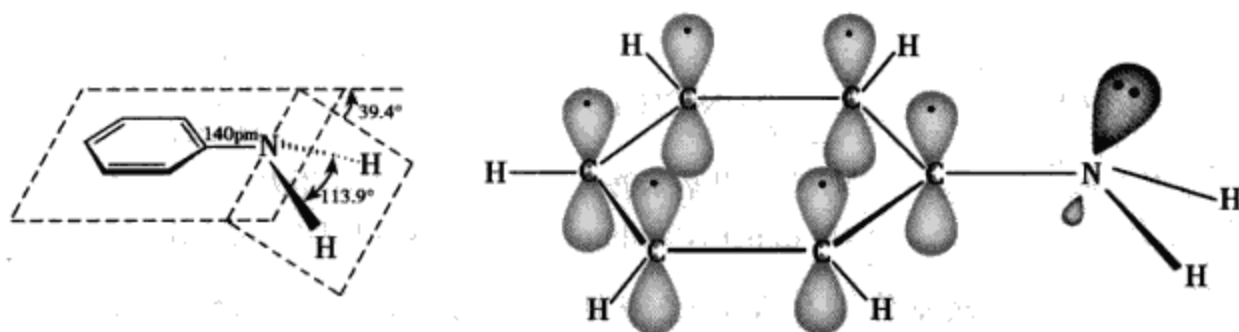
## 二、胺的结构

胺的结构与氨相似，氮原子为不等性  $sp^3$  杂化，4 个杂化轨道中的 3 个分别与氢或碳原子形成  $\sigma$  键，整个分子呈三棱锥形结构，氮原子的另一个  $sp^3$  杂化轨道被一孤对电子所占用，且位于棱锥体的顶端，如同第四个基团一样，所以胺分子中的氮原子与碳的四面体结构相类似，但不是正四面体（图 12-1）。



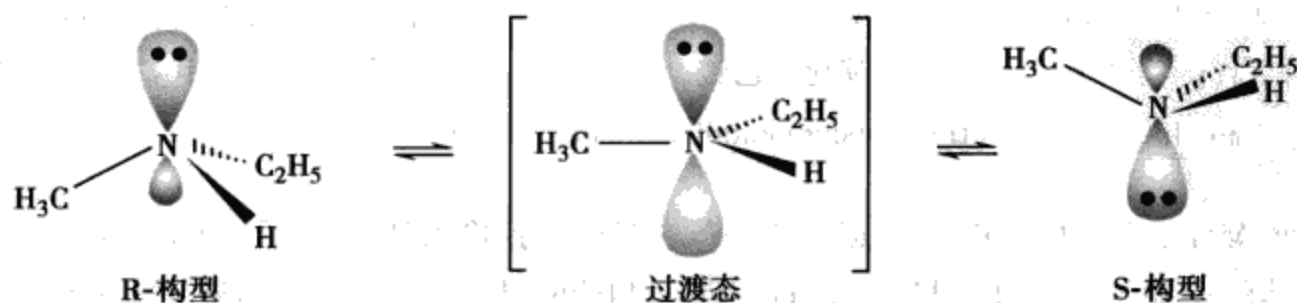
● 图 12-1 氨、甲胺和三甲胺的结构

苯胺中的氮原子仍为不等性的  $sp^3$  杂化，但孤对电子所占据的轨道含有更多  $p$  轨道的成分。因此，以氮原子为中心的四面体比脂肪胺中更扁平一些，H—N—H 键角为  $113.9^\circ$ ，H—N—H 所处平面与苯环平面存在一个  $39.4^\circ$  的夹角，并非处于同一平面内（图 12-2 左图）。尽管苯胺分子中氮原子的孤对电子所占据的  $sp^3$  杂化轨道与苯环上的  $p$  轨道不平行，但可以共平面，仍能与苯环的大  $\pi$  键互相重叠，形成共轭体系（图 12-2 右图），使氮上的孤对电子离域到苯环。正是这种共轭体系的形成使芳香胺与脂肪胺在性质上出现较大的差异。



● 图 12-2 苯胺的结构

当胺分子中氮原子连有三个不同的原子或基团时，氮原子就成为手性中心，存在对映异构现象，但至今未能分离得到这样的对映体。这是因为胺分子中氮原子上的孤对电子起不到一个基团的作用，这两个对映体可以通过一个平面型过渡态相互转变（图 12-3）。由于这种转变的能垒较低（约  $25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ），能很快相互转化（室温下，每秒钟大约  $10^3 \sim 10^5$  次），目前的分离技术还不能把互变速度如此快的对映体拆分

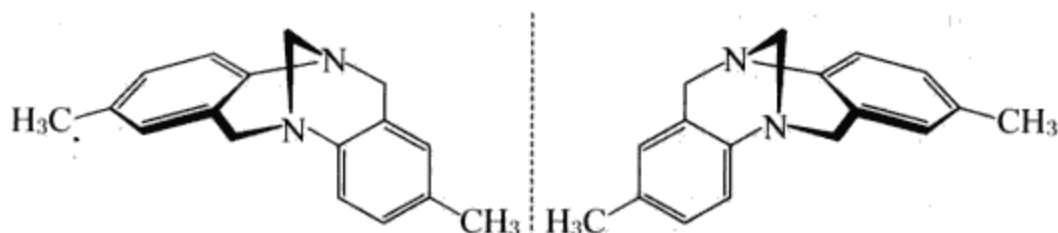


● 图 12-3 甲乙胺的一对对映体及其通过过渡态相互转化

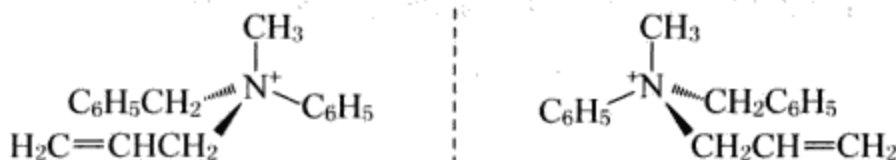


开来。

如果有某种因素阻碍氮原子通过平面型过渡态相互转化，则可分离出对映异构体。例如，某些氮原子位于桥头的桥环胺类。

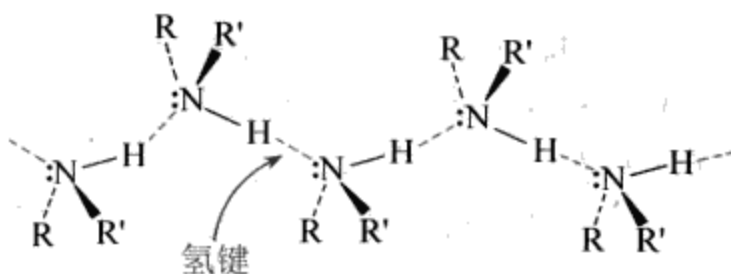


当氮原子上连接四个不同的基团时，则成为手性化合物，存在对映异构体。例如，碘化甲基烯丙基苄基苯基铵已经被拆分而得到左旋体和右旋体。



### 三、胺的物理性质

低级脂肪胺如甲胺、二甲胺、三甲胺和乙胺，在常温下为无色气体，丙胺至十一胺是液体，十一胺以上均为固体。低级胺具有氨的气味（三甲胺有鱼腥气味）。胺和氨相似，为极性分子，除叔胺外，都能形成分子间氢键，所以它们的沸点比相对分子质量相近的烷烃要高。另外，由于氮的电负性比氧小，胺分子间的氢键较醇分子间的氢键弱，所以胺的沸点比相应的醇要低。



叔胺不能形成分子间氢键，其沸点就与相对分子质量相近的烷烃差不多了。而所有的三类胺都能与水形成氢键，因此低级胺（6个碳原子以下）能溶于水，但随着相对分子质量的增加，其溶解度迅速降低。

芳香胺为高沸点液体或低熔点固体，虽然气味不浓，但毒性较大。例如苯胺可通过消化道、呼吸道或经皮肤吸收而引起中毒，有些胺如3,4-二甲基苯胺、 $\beta$ -萘胺、联苯胺等具有致癌作用。一些常见胺的物理常数列于表12-1。

表 12-1 一些胺的物理常数

名称	英文名称	结构式	熔点 ( $^{\circ}\text{C}$ )	沸点 ( $^{\circ}\text{C}$ )	溶解度 ( $\text{g}\cdot 100\text{mL}^{-1}$ 水)	$\text{pK}_{\text{b}}$ ( $25^{\circ}\text{C}$ )
甲胺	methylamine	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	-93.5	-6.3	易溶	3.34
二甲胺	dimethylamine	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	-93	7.4	易溶	3.27
三甲胺	trimethylamine	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	-117	3.0	91	4.19
乙胺	ethylamine	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	-81	16.6	易溶	3.36
二乙胺	diethylamine	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	-48	56.3	易溶	3.05
三乙胺	triethylamine	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	-115	89.3	14	3.25



续表

名称	英文名称	结构式	熔点 (°C)	沸点 (°C)	溶解度 (g·100mL <sup>-1</sup> 水)	pK <sub>b</sub> (25°C)
乙二胺	ethylenediamine	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	8.5	117	易溶	4.0*
苯胺	aniline	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	-6.3	184	3.7	9.28
对-甲苯胺	p-methylaniline	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )(NH <sub>2</sub> )	44	200	0.7	8.92
对-硝基苯胺	p-nitroaniline	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (NO <sub>2</sub> )(NH <sub>2</sub> )	147.5	331.7	0.05	13.00

\* pK<sub>b2</sub>=7.2

问题 12-1 相对分子质量相同的伯、仲、叔三类脂肪胺的水溶度顺序和沸点顺序均为：伯胺>仲胺>叔胺，为什么？

#### 四、胺的化学性质

胺分子中氮原子上具有的孤对电子使胺具有碱性和亲核性。胺的化学性质主要体现在这两个方面。

##### (一) 碱性与成盐反应

与氨相似，胺分子中氮原子上的孤对电子能接受质子，呈碱性。一些常见胺的 pK<sub>b</sub> 值见表12-1。



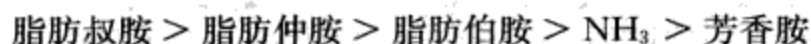
胺的碱性强弱与氮上电子云密度有关。氮上电子云密度越大，接受质子的能力越强，碱性就越强。各类胺的碱性强弱为：



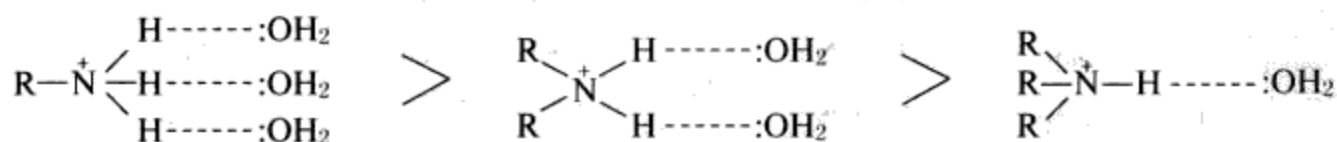
因为脂肪烃基是供电子基，能提高氮原子上的电子云密度；而芳香胺因氮上孤对电子离域到苯环，降低了氮原子的电子云密度，因此碱性显著降低。脂肪胺能使红色石蕊试纸变蓝，而芳香胺不能。

胺的碱性还与氮上连接的烃基数目有关，烃基多，空间位阻大，不利于氮与质子结合。胺在水中的碱性还与水的溶剂化作用有关。故胺的碱性强弱是电子效应、立体效应和溶剂化效应共同综合作用的结果。

1. 电子效应的影响 烷基是供电子基，其+I效应使氮上电子云密度增高，使质子化后的铵离子更趋稳定。芳香胺中由于氮上的孤对电子参与苯环共轭而分散到苯环，从而使氮原子结合质子的能力降低，即碱性降低。若只是单一的电子效应影响，胺的碱性强弱顺序为：



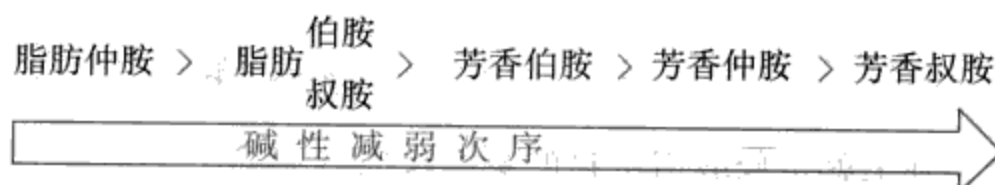
2. 溶剂化效应的影响 胺在水溶液中的碱性主要取决于铵正离子稳定性的大小。铵正离子越稳定，胺在水溶液中的离解越偏向于生成铵离子和 OH<sup>-</sup> 的一方。而铵正离子的稳定性大小又取决于它与水形成氢键的机会多少。伯胺氮上的氢最多，其铵正离子最稳定。



若只是单一的溶剂化效应，胺的碱性强弱顺序为：伯胺 > 仲胺 > 叔胺。

3. 空间效应的影响 胺的碱性表现为胺分子中氮原子上的孤对电子与质子结合，氮上连接的基团越多越大，则对氮上孤对电子的屏蔽作用越大，与质子的结合就越不易，碱性就越弱。例如三苯胺，三个苯基连接在氮原子上，空间位阻很大，再加上共轭效应的影响，三苯胺的水溶液是近于中性的。

水溶液中胺的碱性强弱是多种因素共同影响的结果。各类胺的碱性强弱大致表现出如下顺序：



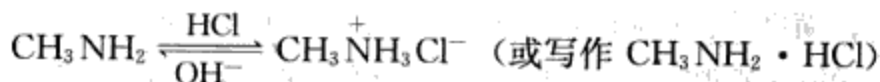
与胺类不同的是，季铵化合物分子中的氮原子已连接四个烃基并带正电荷，再也不能接受质子，这类化合物的碱性由与季铵正离子结合的负离子来决定。对于季铵碱， $R_4N^+$ 与 $OH^-$ 之间是典型的离子键，季铵碱的碱性就表现为 $OH^-$ 的碱性，故季铵碱为强碱，其碱性与 $NaOH$ 相近。季铵碱与酸作用生成季铵盐：



$R_4N^+Cl^-$ 为强酸强碱盐，与强碱作用后不会置换出游离的季铵碱，而是建立如下平衡：

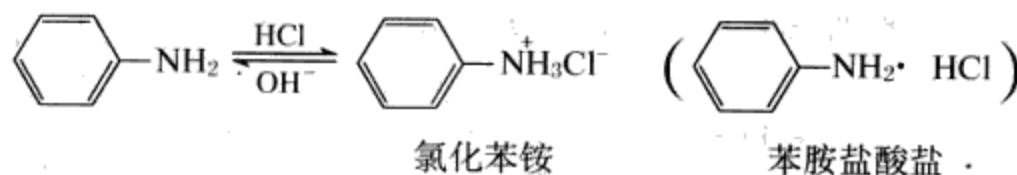


胺类一般为弱碱，可与酸成盐，但遇强碱又重新游离析出：



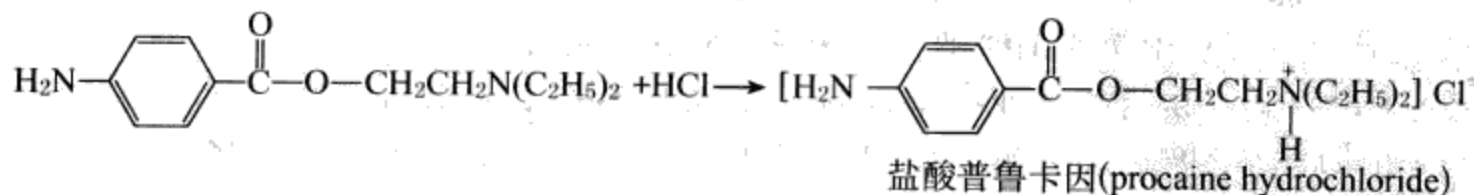
氯化甲铵<sup>226</sup>

甲胺盐酸盐



胺与盐酸形成的盐一般都是易溶于水和乙醇的晶形固体。实验室中，常常利用胺的盐易溶于水而遇强碱又重新游离析出的性质来分离和提纯胺。

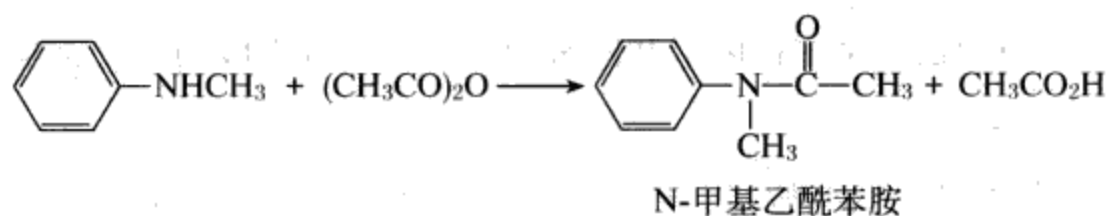
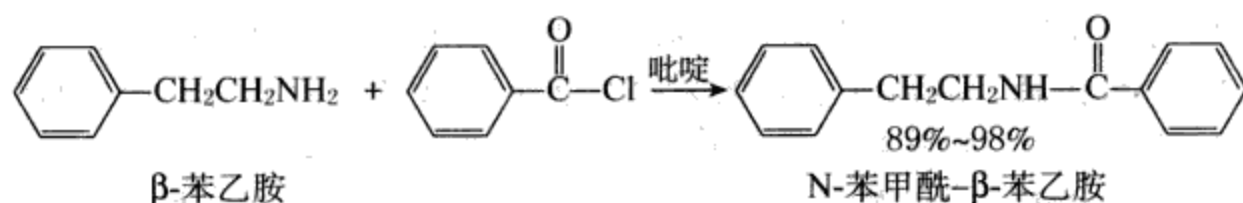
胺（特别是芳胺）易被氧化，而胺的盐则很稳定。医药上常将难溶于水的胺类药物制成盐，以增加其水溶性和稳定性。例如将局部麻醉药普鲁卡因制成盐酸普鲁卡因（procaine hydrochloride）。



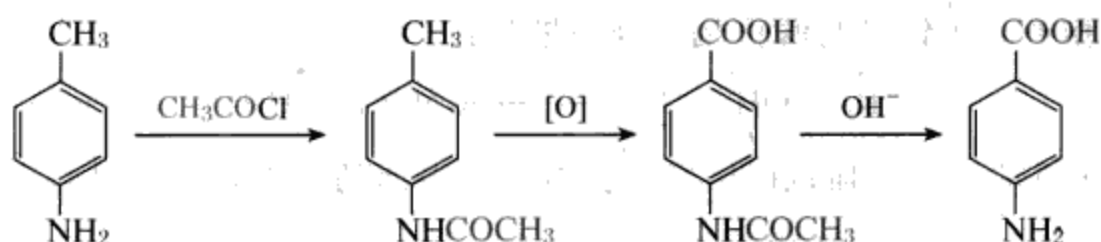
12-2 季铵盐( $R_4N^+Cl^-$ )与强碱在醇溶液中反应或将季铵盐与湿的氧化银作用，均可制得季铵碱。写出反应方程式并加以解释。

## (二) 酰化反应

伯胺和仲胺仍像氨一样能与酰卤、酸酐作用生成酰胺。叔胺氮上没有可以被取代的氢原子，不能起酰化反应。

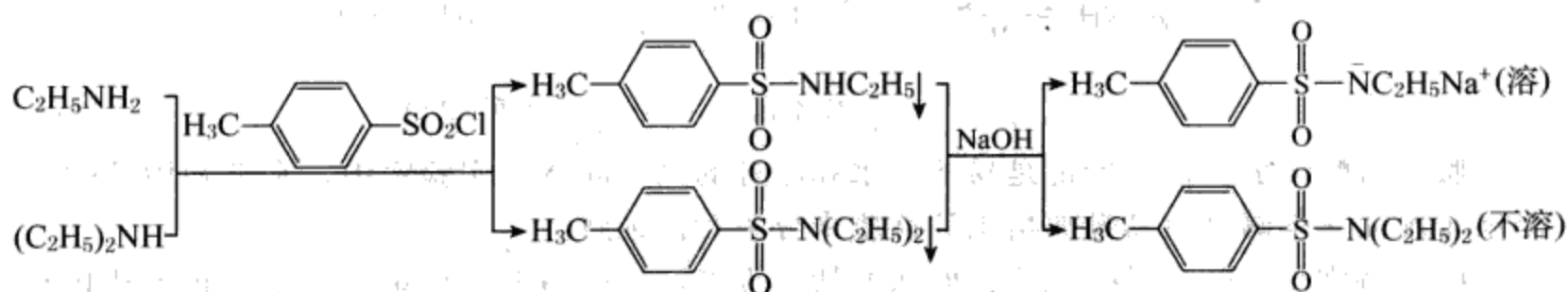


胺的酰化反应实际上就是羧酸衍生物的氨解反应（见第十一章）。生成的酰胺为具有一定熔点的晶形固体，利用此性质可鉴定胺类。酰胺在酸或碱催化下水解，可以除去酰基恢复氨基，因此常用酰基化反应来保护氨基以避免芳胺在进行某些反应时氨基被氧化破坏。如对氨基苯甲酸的合成：



### (三) 磺酰化反应 (sulfonation)

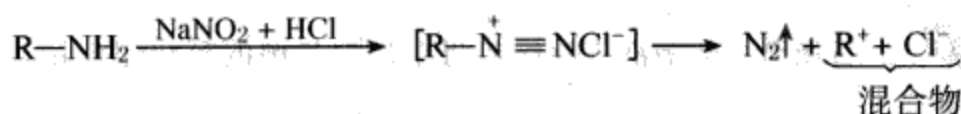
伯胺和仲胺可与苯磺酰氯 (benzenesulfonyl chloride) 或对-甲苯磺酰氯 (tosyl chloride) 反应，生成相应的磺酰胺。由伯胺生成的磺酰胺氮上的氢受磺酰基影响呈弱酸性，可与碱成盐而溶于水；仲胺形成的磺酰胺氮上无氢，不与碱成盐而呈固体析出；叔胺不被磺酰化。常利用此反应鉴别三类胺，称为兴斯堡试验 (Hinsberg test)。



### (四) 与亚硝酸的反应

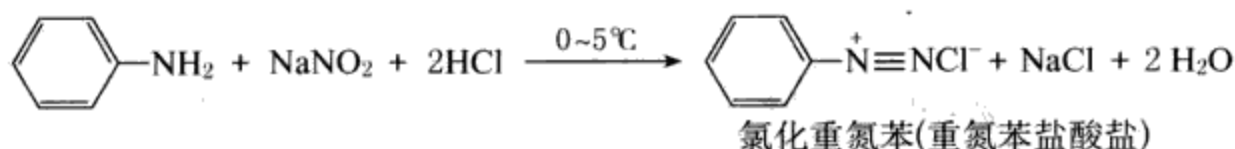
伯、仲、叔胺与亚硝酸反应各不相同，脂肪胺和芳香胺也有差异。由于亚硝酸不稳定，一般在反应过程中由亚硝酸钠和盐酸或硫酸作用制得。

1. 伯胺 脂肪族伯胺与亚硝酸反应，生成极不稳定的脂肪族重氮盐。该重氮盐即使在低温下也会立即自动分解，定量地放出氮气，并有醇、烯及卤代烃等混合物的形成。



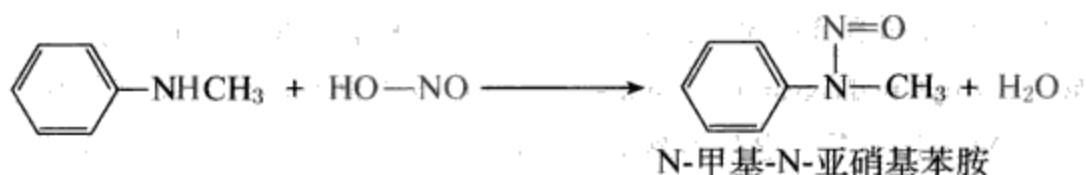
由于产物复杂，在合成上实用价值不大。因能定量地放出氮气，因此常用于氨基酸和多肽等的定量分析。

芳香伯胺与亚硝酸在低温（一般  $< 5^\circ\text{C}$ ）及过量强酸水溶液中反应生成芳香重氮盐，此反应称为重氮化反应 (diazotization)。



干燥的重氮盐通常极不稳定, 受热或振荡容易发生爆炸。因此, 重氮盐的制备和使用都要在温度较低的酸性介质中进行。升高温度重氮盐会逐渐分解, 放出氮气。

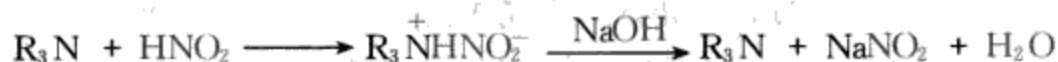
2. 仲胺 脂肪仲胺和芳香仲胺与亚硝酸反应, 都是在氮上进行亚硝化, 生成 N-亚硝基化合物。



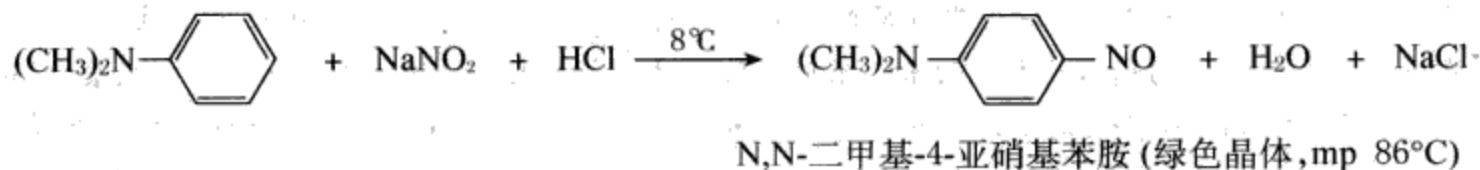
N-亚硝基胺为中性的黄色油状物或固体, 绝大多数不溶于水, 而溶于有机溶剂。亚硝基胺类(nitrosoamines)化合物主要用于实验室、橡胶和化工生产中。一系列的动物实验已证实亚硝胺化合物有强烈的致癌作用, 可引起动物多种器官和组织的肿瘤, 现已被列为化学致癌物。

某些食品防腐剂中的亚硝酸盐, 以及天然存在的硝酸盐还原为亚硝酸盐后, 在肠胃道会和仲胺作用生成亚硝胺。因此, 亚硝酸盐、硝酸盐和能发生亚硝基化的胺类化合物进入人体内, 都将是潜在的危险因素。实验表明, 维生素 C 能将亚硝酸钠还原, 阻断亚硝胺在体内的合成。

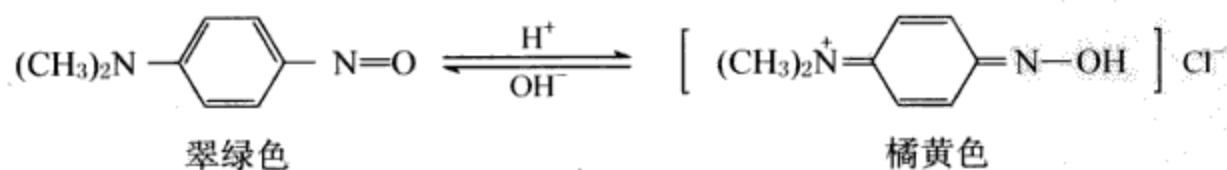
3. 叔胺 脂肪叔胺与亚硝酸作用生成不稳定易水解的盐, 若以强碱处理, 则重新游离析出叔胺。



芳香叔胺因为氨基的强活化作用, 使芳环易于发生亲电取代, 与亚硝酸作用生成对-亚硝基胺, 如对位被占据, 则亚硝基取代在邻位。



在强酸性条件下实际形成的是一个具有醌式结构的橘黄色的盐, 只有用碱中和后才会得到翠绿色的 C-亚硝基化合物。

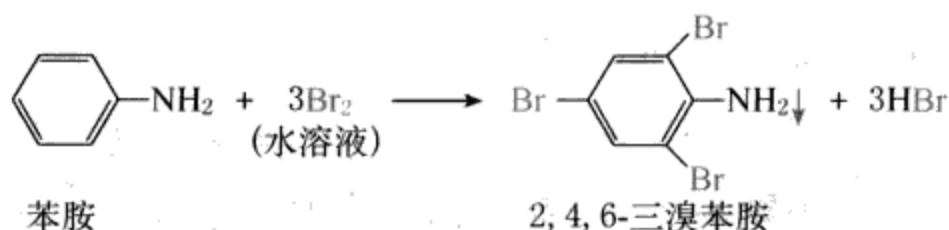


综上所述, 可以利用亚硝酸与脂肪族及芳香族伯、仲、叔胺的不同反应来鉴别胺类。

### (五) 芳香胺的亲电取代反应

氨基的供电子共轭效应使苯环上的电子云密度升高, 所以芳胺的苯环上容易进行亲电取代反应。如苯胺和溴水在常温下立即定量生成 2,4,6-三溴苯胺白色沉淀。利用此性质可鉴别和定量分析苯胺。

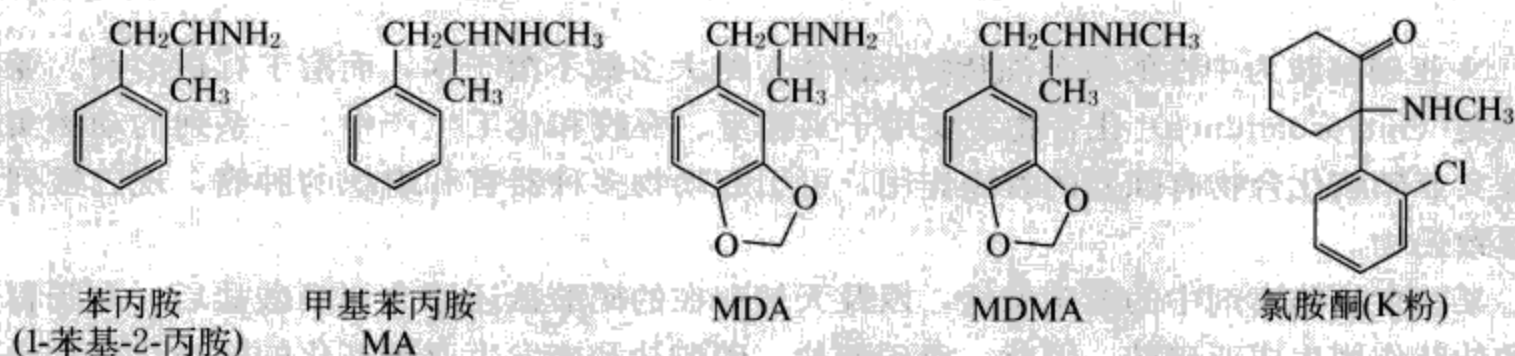




### 自读材料

#### 毒品——冰毒 摇头丸 K粉

常见的苯丙胺类化合物有苯丙胺 (amphetamine)、甲基苯丙胺 (methamphetamine, MA)、亚甲基二氧苯丙胺 (methylenedioxyamphetamine, MDA) 和亚甲基二氧甲基苯丙胺 (ethylenedioxy-methamphetamine, MDMA) 等, 它们都属于毒品类。

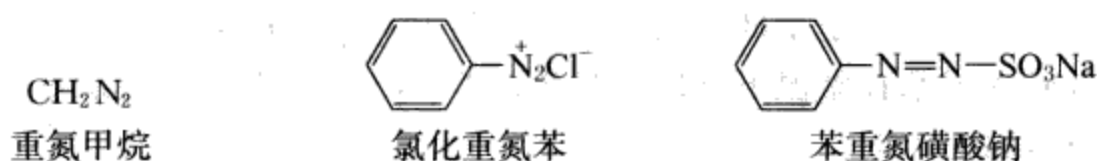


苯丙胺又称安非他明, 是麻黄碱的衍生物, 于1887年由人工合成得到, 属于中枢神经兴奋剂, 是国家严格管制的精神类药品。甲基苯丙胺又称甲基安非他明或去氧麻黄碱, 其盐酸盐为无味透明晶体, 俗称“冰毒”, 属于联合国规定的苯丙胺类毒品。冰毒对人体的损害甚于海洛因, 吸、食或注射0.2g即可致死。一般吸食1~2周, 即产生严重的依赖性而成瘾, 并对心、肺、肝、肾及神经系统等产生严重毒害作用。MDA和MDMA都属于致幻剂类毒品, 服用后使人产生多种幻觉, 表现出摇头晃脑、手舞足蹈和乱蹦乱跳等不由自主的类似疯狂行为。此类毒品极易成瘾, 0.5g可致死。被称为“摇头丸”的毒品中主要成分就是MDMA, 其次还有MDA和MA。

氯胺酮 (Ketamine) 俗称K粉, 化学名为2-(2-氯苯基)-2-(甲氧基) 环己酮, 其盐酸盐为白色结晶性粉末。临床上用作手术麻醉剂或麻醉诱导剂, 有精神依赖性, 其致幻作用是导致被滥用的主要原因。贩卖的K粉通常为白色粉末。滥用氯胺酮对人会产生很大的毒副作用, 一般吸食70mg会引起中毒, 200mg会产生幻觉, 500mg将出现濒死状态。氯胺酮与海洛因、大麻、摇头丸等一起使用, 可以相互作用产生“协同”效应。近年来随着兴奋剂类毒品滥用问题的突出, 氯胺酮滥用现象亦日趋严重, 我国已于2001年将氯胺酮纳入国家第二类精神管制药品。

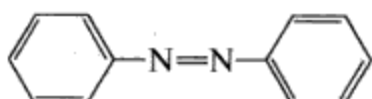
## 第二节 重氮盐和偶氮化合物

重氮 (diaz) 和偶氮化合物 (azo compound) 都含有—N<sub>2</sub>—官能团。重氮化合物中—N<sub>2</sub>—的一端与烃基相连, 偶氮化合物中则两端都与烃基相连。例如:

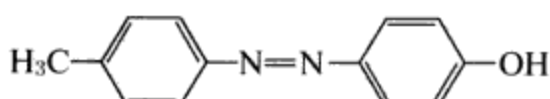




偶氮甲烷



偶氮苯

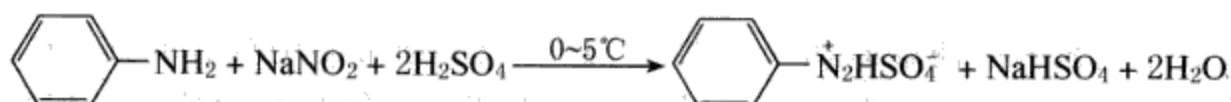


4-甲基-4'-羟基偶氮苯

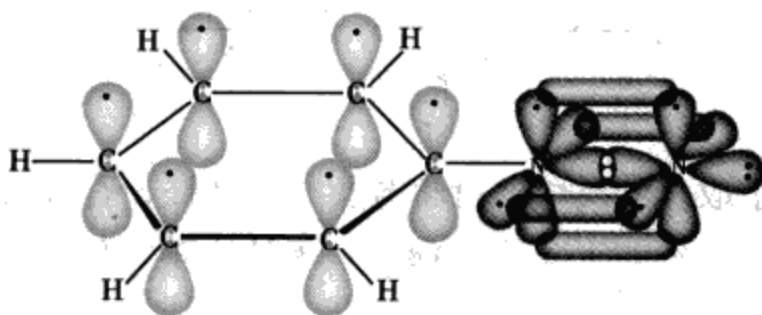
重氮和偶氮化合物在药物合成、分析及染料工业上有广泛用途。

## 一、重氮盐的制备及结构

重氮盐 (dialzo salt) 是通过重氮化反应来制备的 (见第一节)。制备时, 一般是先将芳伯胺溶于过量的盐酸 (或硫酸) 中, 在冰水浴中保持  $0\sim 5^\circ\text{C}$ , 然后在不断搅拌中逐渐加入亚硝酸钠溶液直到溶液对淀粉碘化钾试纸呈蓝色为止, 表明亚硝酸过量, 反应已完成。例如制备硫酸重氮苯的反应:



重氮盐是离子化合物, 具有盐的特点, 易溶于水, 不溶于有机溶剂。其结构式可表示为:  $[\text{ArN}=\text{N}]^+\text{X}^-$  或简写成  $\text{ArN}_2^+\text{X}^-$ 。在重氮正离子中,  $\text{C}-\text{N}=\text{N}^+$  是直线型结构, 氮原子以  $sp$  杂化, 芳环与重氮基中的  $\pi$  键形成共轭体系, 使芳香重氮盐在低温下强酸介质中能稳定存在。苯重氮正离子的结构见图 12-4。



● 图 12-4 苯重氮正离子的结构

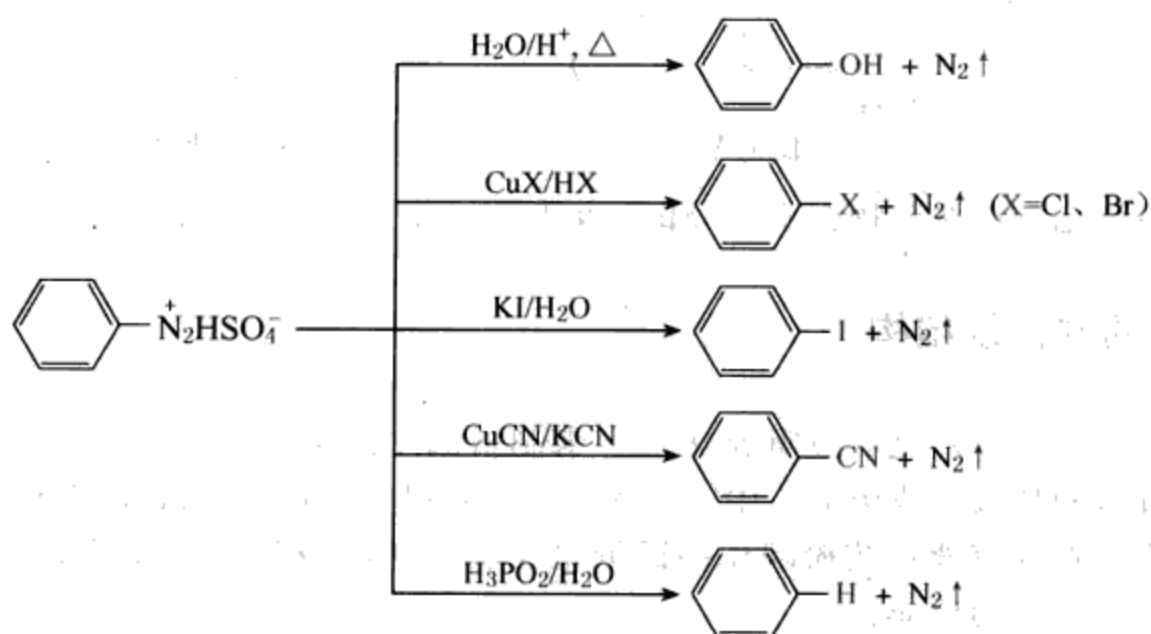
重氮盐的稳定性与它的酸根及苯环上的取代基有关, 硫酸重氮盐比盐酸盐稳定, 氟硼酸重氮盐 ( $\text{ArN}_2^+\text{BF}_4^-$ ) 稳定性更高。苯环上连有吸电子基团如卤素、硝基、磺酸基等会增加重氮盐的稳定性。一般的重氮化反应都需要在低温酸性水溶液中进行, 得到的重氮盐不需从溶液中分离, 而直接用于下一步反应。

## 二、重氮盐的性质

重氮盐很活泼, 可以发生多种化学反应, 合成许多有用的产品。其主要化学反应分为放氮反应和留氮反应两类。

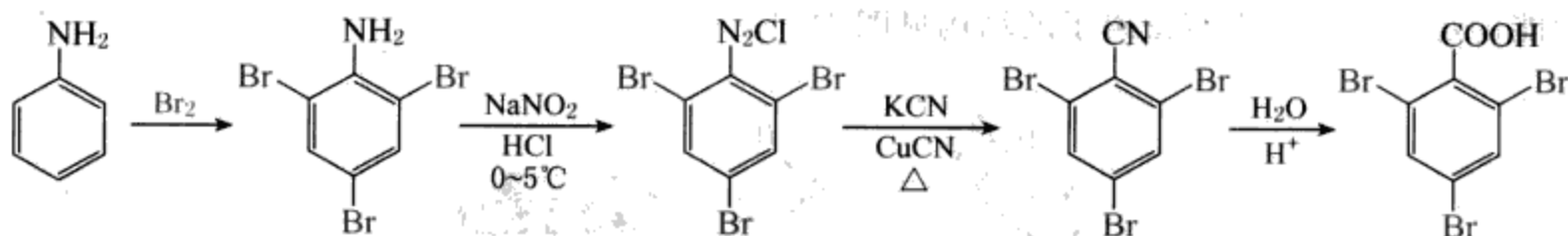
### (一) 重氮基被取代 (放氮反应)

带正电荷的重氮基  $-\text{N}=\text{N}^+$  有较强的吸电子能力, 使  $\text{C}-\text{N}$  键极性增强, 容易异裂而放出氮气。在不同条件下, 重氮基可以被羟基、卤素、氰基、氢原子等取代。利用这一反应, 可以从芳香烃开始合成一系列芳香族化合物。

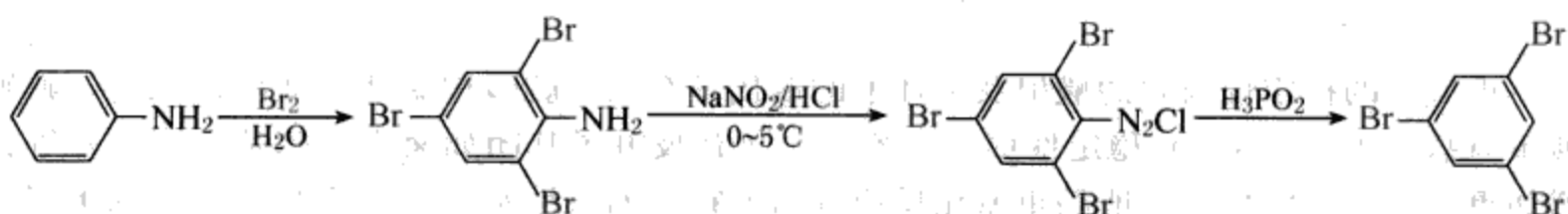


利用重氮盐的水解可使重氮基变成羟基。这一反应通常是用硫酸重氮盐在 40%~50% 的硫酸溶液中加热进行。强酸性条件可以防止未水解的重氮盐和生成的酚发生偶联反应。若用盐酸重氮盐，则常有副产物氯苯生成。

重氮盐与氰化亚铜的氰化钾水溶液作用，重氮基被氰基取代。氰基可以通过水解而成羧基，所以可利用此反应合成芳香羧酸。例如 2,4,6-三溴苯甲酸可按如下路线合成：



通过重氮基被氢原子取代的反应，可将芳胺变成芳烃，合成某些直接通过芳环上的取代反应不能得到的化合物。例如 1,3,5-三溴苯，无法由苯溴代得到，但由苯胺经溴代、重氮化和去氨基反应可得到。



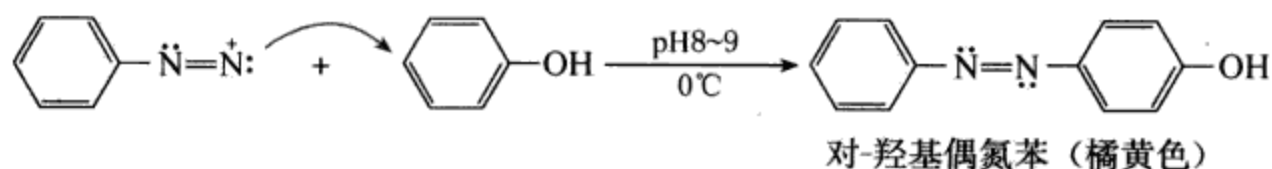
## (二) 偶联反应 (留氮反应)

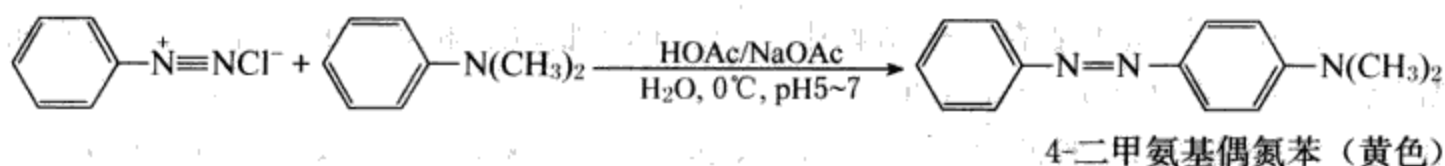
重氮盐与酚或芳胺等化合物反应，由偶氮基—N=N—将两个芳环连接起来，生成偶氮化合物的反应称为偶联反应 (coupling reaction)。

重氮离子的共振结构是下列两个共振式的杂化体：

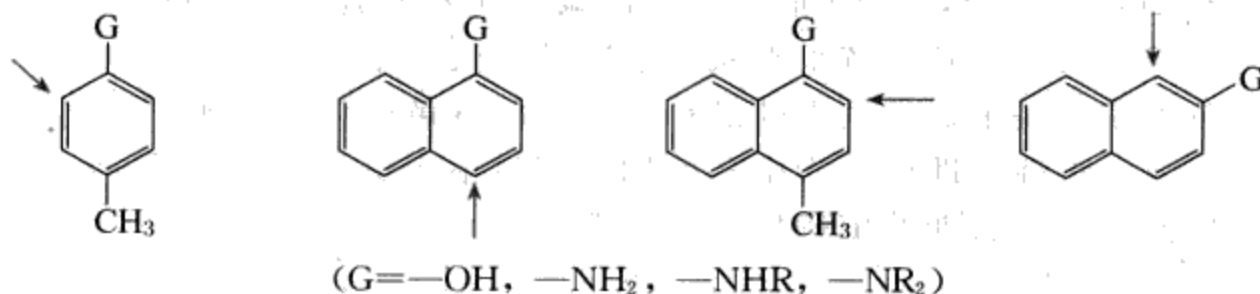


共振结构显示重氮基的两个 N 原子都带正电荷。因此偶联反应可以看作重氮基是以  $\text{Ar}-\ddot{\text{N}}=\text{N}^+$  参与反应，属于重氮基进攻芳环的亲电取代反应。由于重氮正离子是较弱的亲电试剂，它只能进攻酚、芳胺等活性较高的芳环，发生亲电取代反应。例如：

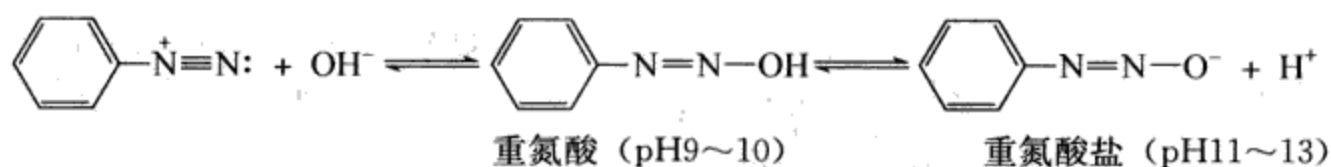




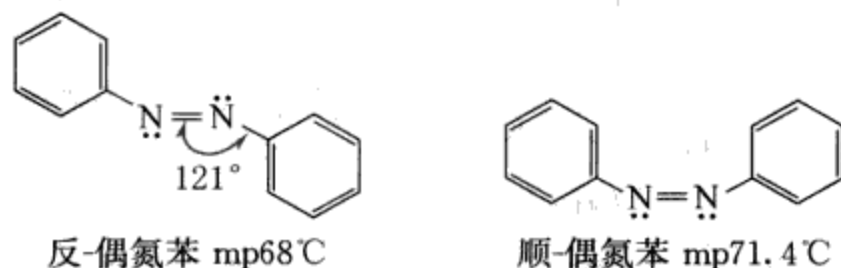
偶联反应通常发生在羟基或氨基的对位，当对位被其他取代基占据时，则发生在邻位，一般不发生在间位。如下列各化合物中箭头所指的位置为偶联反应发生的位置：



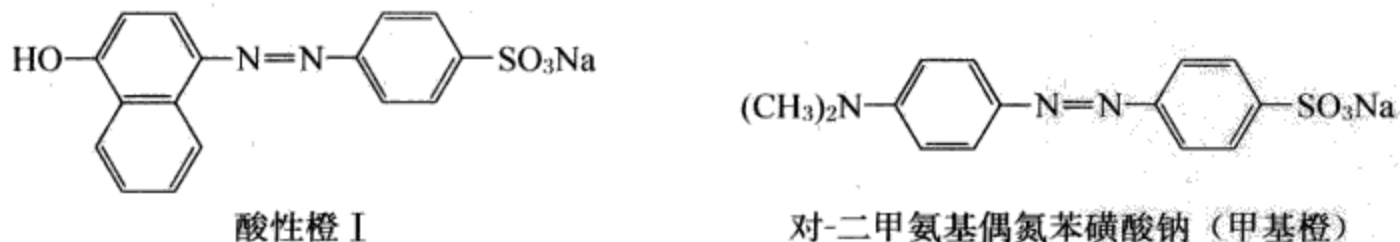
反应介质的酸碱性非常重要。一般说来，重氮盐与芳胺的偶联反应最佳 pH 为 5~7。pH < 5 时芳胺形成铵盐，带正电荷的基团使芳环上电子云密度降低，不利于重氮正离子的进攻。重氮盐与酚类的偶联反应则在弱碱性溶液中进行最快，因为酚在弱碱性溶液中以芳氧负离子 Ar—O<sup>-</sup> 参与反应，此氧负离子是比 —OH 更强的活化基，有利于重氮离子对芳环的进攻。若在强碱性溶液中 (pH > 10)，重氮盐转变成重氮酸 (diazotic acid) 及重氮酸盐 (diazotate)，就不能起偶联反应了。



偶氮化合物分子中的氮原子为  $sp^2$  杂化，N=N 双键存在顺反异构。如偶氮苯：



偶氮基—N=N—是一种发色基团，偶氮化合物都有颜色，其中很多被用作染料，称为偶氮染料 (azo-dyes)。有些偶氮染料可用作酸碱指示剂或生物切片的染色剂。如酸性橙 I (acid orange I) 常用于染羊毛、蚕丝织物，也可用作生物染色剂；甲基橙 (methyl orange) 则是常用的酸碱指示剂。



### 第三节 生物碱

#### 一、生物碱的概念及临床应用

生物碱 (alkaloid) 一般是指生物体内的一类含氮有机化合物，许多生物碱具有显著生理活性。生物碱的分子结构多数属于仲胺、叔胺，少数为伯胺，常含有氮杂环，且大多

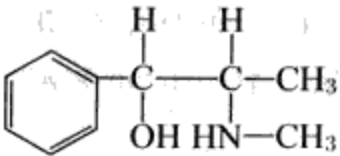
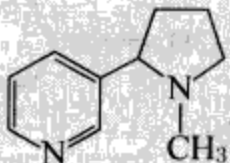
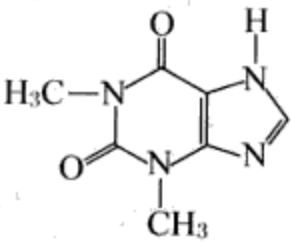
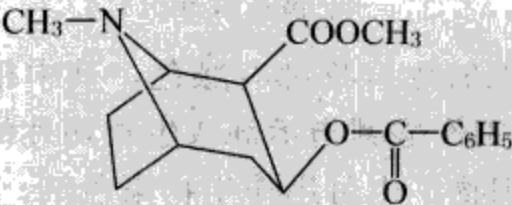
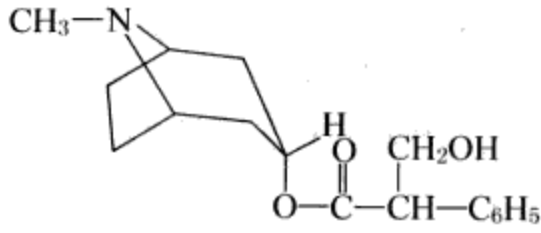
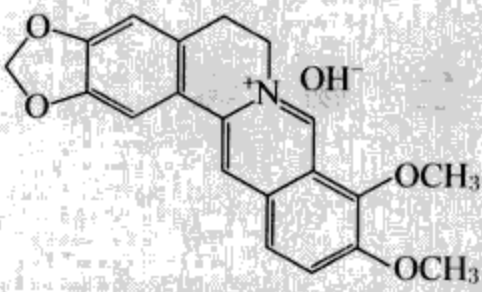


具有碱性。由于生物碱主要存在于植物中，故又称植物碱。植物中的生物碱常以有机酸盐（苹果酸盐、柠檬酸盐等）形式存在。

生物碱一般按它的来源命名，例如从麻黄中提取的生物碱就叫麻黄碱（ephedrine）。

生物碱广泛应用于医药中，它是植物有效成分中研究最多的一类。目前应用于临床的生物碱有 100 种以上，如颠茄中的莨菪碱，其外消旋体就是阿托品（atropine），可用作抗胆碱药，具有散瞳，解平滑肌痉挛以及有机磷中毒的解毒等功效；黄连中的小檗碱（即黄连素）是很好的消炎药品；麻黄中的麻黄碱可用于平喘等。但也有一些生物碱具有很强的毒性，即使作为中药使用，用量不当也足以致人死命。而另有一些生物碱则容易使人产生长期的依赖性，成为严重危害人身健康的毒品。常见的生物碱见表 12-2。

表 12-2 几种常见的生物碱

名称	结构式	来源	结构特征、生理作用及功效
麻黄碱 ephedrine		麻黄	脂肪仲胺 扩张支气管、平喘、止咳、发汗
烟碱（尼古丁） nicotine		烟草	含吡啶环和四氢吡咯环 剧毒，人吸烟可发生尼古丁慢性中毒
茶碱 theophylline		茶叶	嘌呤衍生物 收敛、利尿。嘌呤环上 7 位 N 上的 H 换为—CH <sub>3</sub> 即为咖啡碱，是复方阿司匹林的成分之一
可卡因 cocaine		古柯	脂氮杂环、叔胺 局部麻醉、中枢兴奋、毒品
莨菪碱 hyoscyamine		颠茄	脂氮杂环、叔胺 抗胆碱药、用于治疗平滑肌痉挛，胃及十二指肠溃疡，亦可用作有机磷中毒的解毒剂，眼科用于散瞳
小檗碱（黄连素） berberine		黄连	季铵碱 抗菌、消炎。治疗肠胃炎、眼结膜炎、化脓性中耳炎、细菌性痢疾等





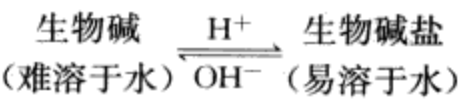
续表

名称	结构式	来源	结构特征、生理作用及功效
奎宁 quinine		金鸡纳树	含喹啉环及脂氮杂环 抗疟疾药，并有退热作用
秋水仙碱 colchicine		秋水仙	含酰胺结构 抗肿瘤药、抗痛风药

二、生物碱的通性

大多数生物碱为无色有苦味的晶形固体，有些为挥发性液体（如烟碱等），能随水蒸气蒸馏出来而不被破坏，多具有旋光性。绝大多数生物碱具有胺类或含氮杂环的结构，因而显碱性，分子结构类型不同，碱性强弱也不一样。

游离生物碱一般不溶于水，能溶于氯仿、乙醇、乙醚等有机溶剂，亦能溶于稀酸溶液并生成盐。生物碱盐属离子化合物，其溶解性与生物碱恰好相反：一般易溶于水及乙醇，难溶或不溶于苯、氯仿、乙醚等低极性有机溶剂。生物碱盐遇较强的碱仍可变为不溶于水的生物碱：



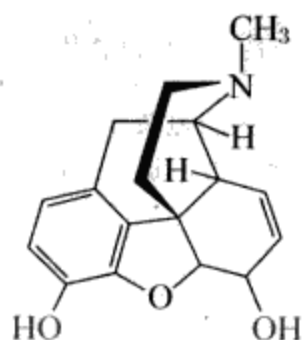
常利用生物碱的溶解性从植物中提取、精制生物碱。由植物中提取生物碱时，通常用稀盐酸或稀硫酸溶液，使它们转化为盐酸盐或硫酸盐而转移到提取液中，然后用 NaOH 或 Ca(OH)<sub>2</sub> 处理提取液，此时水溶性很小的生物碱就沉淀下来，最后用有机溶剂（如乙醇、乙醚、氯仿等）把游离的生物碱萃取出来。

生物碱遇一些试剂能发生沉淀，或产生不同的颜色，可利用这些试剂来检验生物碱。但由于此类反应易受杂质的干扰，一般用提纯的生物碱反应才较灵敏、准确。常用的沉淀剂有碘化汞钾（K<sub>2</sub>HgI<sub>4</sub>）、碘化铋钾（BiI<sub>3</sub>·KI）、碘-碘化钾、苦味酸、鞣酸、磷钨酸（H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O）、硅钨酸（SiO<sub>2</sub>·12WO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O）等。

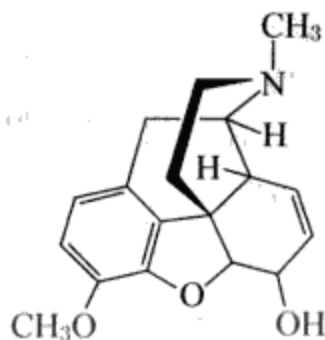
三、吗啡、可待因和海洛因的结构、功能与毒性

罂粟是一种一年生或两年生草本植物，其带籽的蒴果含有一种浆液，在空气中干燥后形成棕黑色黏性团块，这就是中药阿片（opium），旧称鸦片。阿片中含 20 种以上的生物碱，其中最重要的是吗啡（morphine）、可待因（codeine）和罂粟碱（papaverine）等，尤其是前两者在临床上应用较多。吗啡、可待因和海洛因的结构式如下：

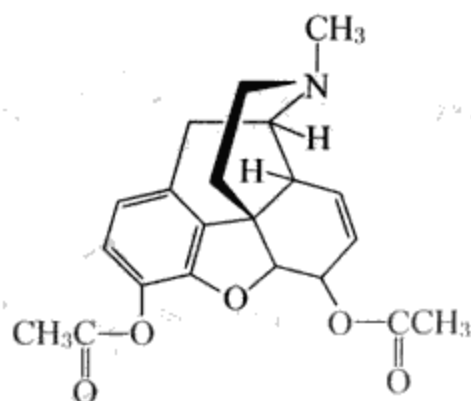




吗啡



可待因



海洛因

吗啡是阿片中最重要、含量最多的有效成分。其纯品为无色六面短棱锥状结晶，味苦，难溶于水、醚、氯仿等，较易溶于热戊醇及氯仿与醇的混合溶剂。因分子结构中同时含有叔氮原子和酚羟基，故为两性化合物。临床用药一般为吗啡的盐酸盐及其制剂。它是强烈的镇痛药物，其镇痛作用能持续 6 小时，还能镇咳，但容易成瘾，一般只为解除晚期癌症病人的痛苦而使用。正常的大手术病人在三天内也可以小剂量使用。

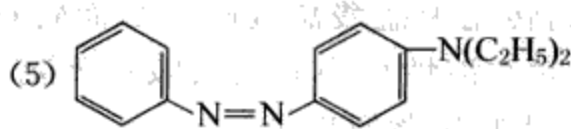
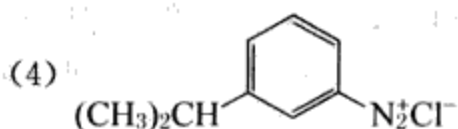
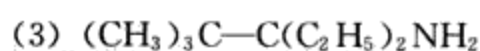
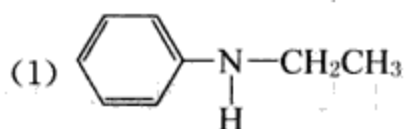
可待因为无色斜方锥状结晶、味苦、无臭。微溶于水，溶于沸水、乙醇等。它的结构中已不具有酚羟基，故不显两性。临床应用的制剂一般是其磷酸盐，主要作用于中枢神经系统，兼有镇咳和镇痛作用，其强度较吗啡弱，比吗啡安全。但不宜长期使用，否则易产生成瘾性。

海洛因 (heroin) 即二乙酰吗啡，为白色柱状结晶或结晶性粉末，难溶于水，易溶于氯仿、苯和热醇，光照或久置易变为淡棕黄色。海洛因不存在于自然界，其成瘾性为吗啡的 3~5 倍，严禁作为药用，是对人类危害最大的毒品之一。

## 习 题

12-3 写出分子式为  $C_4H_{11}N$  的所有胺的结构式，按伯、仲、叔分类并命名。

12-4 写出下列化合物的名称或结构式。



(6) 反-1,4-环己二胺

(7) 苯甲酰苯胺

(8) 对-硝基苯胺盐酸盐

(9) 氢氧化四甲铵

(10) N,N-二甲基-2,4-二乙基苯胺

12-5 写出对-甲苯胺与下列试剂反应的主要产物。

(1) 稀  $H_2SO_4$

(2)  $(CH_3CO)_2O$

(3)  $NaNO_2/HCl$  ( $0\sim 5^\circ C$ )

(4)  $Br_2/H_2O$

(5)  $C_6H_5SO_2Cl$

(6)  $C_6H_5N_2^+ Cl^-$

12-6 写出氯化重氮对-硝基苯与下列试剂反应的主要产物。

(1) KI

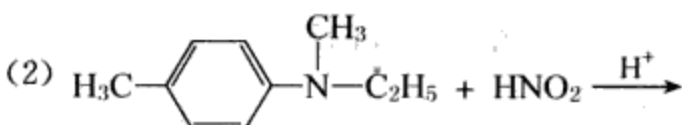
(2)  $H_3PO_2$

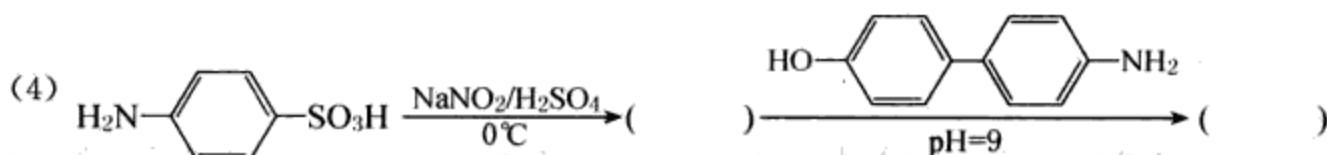
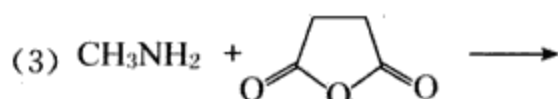
(3)  $KCN/CuCN$

(4) 对-甲苯酚

(5)  $HBr/CuBr$

12-7 完成下列化学反应





12-8 按要求完成下列各题。

(1) 碱性由强到弱排序

A. 苯胺 B. 乙酰苯胺 C. 邻苯二甲酰亚胺 D. 氢氧化四甲铵

(2) 酸性由强到弱排序

A. 氯化对硝基苯胺 B. 氯化对甲基苯胺 C. 苯胺盐酸盐

(3) 沸点由高到低排序

A. 丙胺 B. 甲乙胺 C. 甲乙醚 D. 丙醇

(4) 稳定性由高到低排序

A. 硫酸重氮苯 B. 硫酸重氮邻-硝基苯 C. 氯化重氮对-甲苯

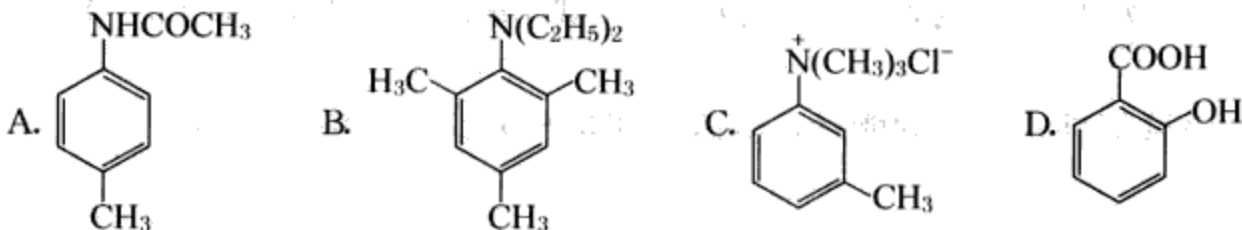
(5) 室温下与  $\text{HNO}_2$  作用放出  $\text{N}_2$  的化合物

A.  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  B.  $\text{H}_2\text{NCONH}_2$   
C.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$  D.  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$

(6) 属于季铵盐的化合物

A.  $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{HCl}^-$  B.  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$   
C.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{OH}^-$  D.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+\text{Cl}^-$

(7) 能与重氮盐起偶联反应的化合物



(8) 从备选项中选出能鉴别苯胺、苯酚、苯甲酸和甲苯的一组试剂并说明鉴别过程

A. 苯磺酰氯、氢氧化钠、亚硝酸 B. 苯磺酰氯、亚硝酸、溴水  
C. 溴水、碳酸氢钠、三氯化铁 D. 羰基试剂、银氨溶液、溴水

12-9 化合物 A 的分子式为  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ ，有碱性，A 的盐酸盐与亚硝酸作用生成  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{Cl}$  (B)，B 加热后能放出氮气而生成对-甲苯酚。在弱碱性溶液中，B 与苯酚作用生成具有颜色的化合物  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ON}_2$  (C)。写出 A、B、C 的结构式。

12-10 三个化合物 A、B、C，分子式均为  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ 。A 与亚硝酸结合成盐，而 B 和 C 分别与亚硝酸作用时除了有气体放出外，在生成的其他产物中还含有四个碳原子的醇；氧化 B 所得的醇生成异丁酸，氧化 C 所得的醇则生成一个酮。试推测 A、B、C 的结构式，并写出各步反应式。

(邓 健)

## 第十三章 有机波谱学基础

有机化合物的结构鉴定是有机化学基本知识的重要组成部分。20 世纪 50 年代发展起来的波谱法,为有机化合物的结构鉴定带来了很大方便。最常用的波谱包括紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱及质谱(通常称为“四谱”),它们具有快速、准确、取样少,且不破坏样品(除质谱外)等优点,现已成为有机化合物结构分析的有力工具。随着新技术的迅速发展,波谱法也为生物化学、植物化学、药理学、医学等领域的研究提供了新的手段。

本章主要介绍紫外光谱、红外光谱和核磁共振的基本知识。质谱可提供化合物的分子量、分子式和结构片段等信息,这些信息对鉴定有机化合物的结构至关重要,特别是 20 世纪 80 年代以来发展起来的生物质谱学在生命科学领域中发挥了极其重要的作用,其简单介绍见第十八章的自阅材料。

### 第一节 吸收光谱的一般原理

光是一种电磁波,它具有波粒二象性,可用波的参量(如频率和波长等)来描述。频率与波长的关系为:

$$\nu = c/\lambda$$

式中,  $\nu$  为频率,单位为 Hz;  $\lambda$  为波长,单位为 nm 或  $\mu\text{m}$ ;  $c$  为光速 ( $c = 3 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ )。

每种波长的电磁波都具有一定的能量,电磁波能量与波长及频率之间的关系是:

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

式中,  $h$  为普朗克 (Planck) 常数。电磁波的波长越短,所具有的能量越高。

频率也可以用波数  $\sigma$  来表示,即

$$\sigma = 1/\lambda = \nu/c$$

波数的单位是  $\text{cm}^{-1}$ , 定义为电磁波在 1cm 的行程中振动的次数。从以上表达式可以看出,波数  $\sigma$  与波长  $\lambda$  成反比,而与频率  $\nu$  成正比。

电磁波包括的光波区域如表 13-1 所示。

表 13-1 电磁波与光谱

电磁波	光 谱	波长 (频率)	激发能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	跃迁类型
远紫外线	真空紫外光谱	100~200nm	1196~598	$\sigma$ 电子跃迁
近紫外线	近紫外光谱	200~400nm	598~301	n 及 $\pi$ 电子跃迁
可见光线	可见光谱	400~800nm	301~150	n 及 $\pi$ 电子跃迁
近红外线	近红外光谱	0.8~2.5 $\mu\text{m}$	150~46	
中红外线	中红外光谱	2.5~15 $\mu\text{m}$ (4000~650 $\text{cm}^{-1}$ )	46~0.84	振动键的变形
远红外线	远红外光谱	15~100 $\mu\text{m}$ (650~100 $\text{cm}^{-1}$ )	$0.84 \times 10^{-2} \sim 11.9 \times 10^{-2}$	分子振动与转动
无线电波	核磁共振谱	( $10^7 \sim 10^8 \text{ Hz}$ )		核自旋



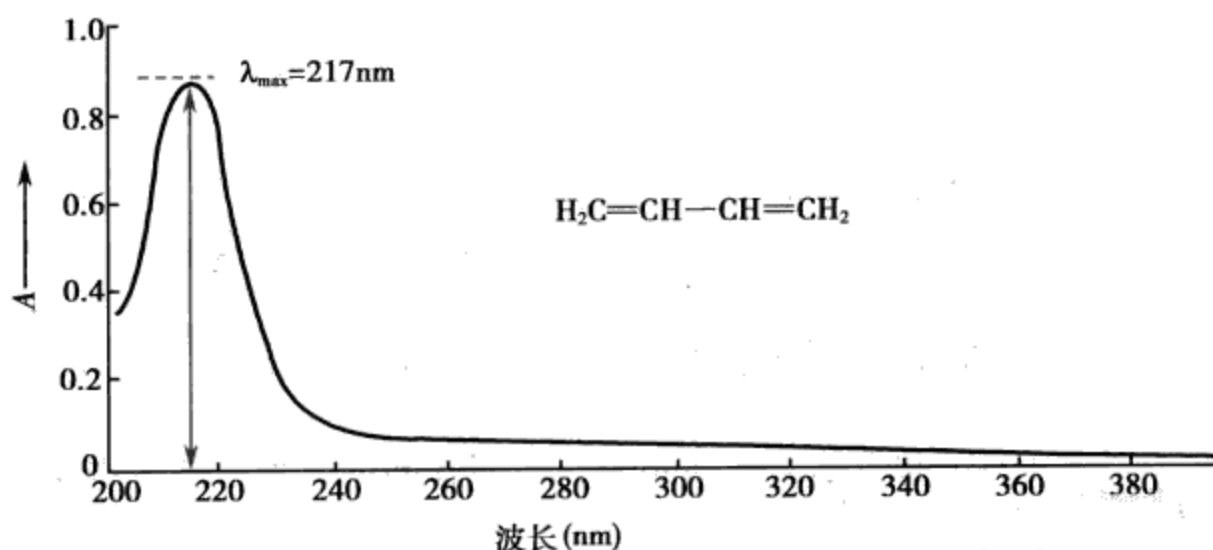
分子中的原子、电子都在不停地运动，在一定的运动状态下具有一定的能量，包括电子运动、原子的振动及分子转动等能量。各种运动状态均有一定的能级，有电子运动能级、键振动能级和分子转动能级等。当某一波长的电磁波照射某有机物时，如果其能量恰好等于某运动状态的两个能级之差，分子就吸收光子，从低能级跃迁到较高能级。将不同波长与对应的吸光度作图，即可得到吸收光谱 (absorption spectra)。

因为分子运动的能量与光子的能量都是量子化的，所以一定方式运动的能级跃迁需要一定频率或波长的电磁波，这就得到了各种不同的吸收光谱。电子能级跃迁所产生的吸收光谱，主要在近紫外区和可见区，称为可见-紫外光谱；键振动能级跃迁所产生的吸收光谱，主要在中红外区，称为红外光谱；自旋的原子核在外加磁场中可吸收无线电波而引起能级的跃迁，所产生的吸收光谱称为核磁共振谱。上述不同的吸收光谱从不同角度反映出分子的结构特征，所以波谱测定成为有机结构分析中不可缺少的手段。

## 第二节 紫 外 光 谱

### 一、紫外光谱的基本原理

从表 13-1 可知 200~400nm 波长的电磁波是近紫外光，400~800nm 波长的电磁波是可见光。目前使用的紫外光谱仪的波长范围是 200~800nm。用这种波长范围的光照射含有共轭体系的不饱和化合物的稀溶液（一般为  $10^{-5} \sim 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）时，就会发现部分波长的光被吸收，被吸收光的波长和强度取决于不饱和化合物的结构。如果以波长  $\lambda$  为横坐标（单位 nm），吸收度 (absorbance)  $A$  为纵坐标作图，即得到紫外光谱 (ultraviolet spectra, UV)，或称电子光谱。例如图 13-1 为 1,3-丁二烯的紫外吸收光谱。



● 图 13-1 1,3-丁二烯的紫外光谱图

在科学论文中还常用摩尔吸收度  $\epsilon$  (或  $\lg \epsilon$ ) 为纵坐标。例如图 13-2 香芹酮的紫外光谱图就是用  $\lg \epsilon$  为纵坐标。

摩尔吸收度  $\epsilon$  与吸收度  $A$  之间的关系如下：

$$\epsilon = A / cL$$

其中  $c$  为所测样品的浓度， $L$  为样品池的厚度， $A$  为吸收度。

紫外光谱中化合物的最大吸收波长用  $\lambda_{\max}$  表示，它是特定化合物紫外光谱的特征常数。例如：1,3-丁二烯的  $\lambda_{\max}$  为 217nm；香芹酮有两个吸收峰，分别为 239nm 和 320nm。在标明  $\lambda_{\max}$  时，通常需注明测定时使用的溶剂和摩尔吸收度  $\epsilon$ 。



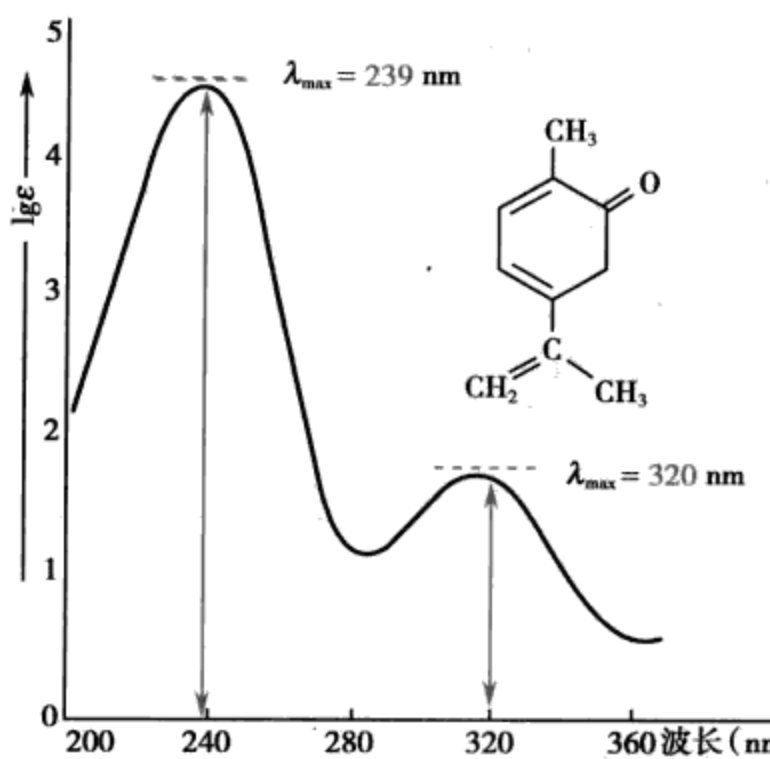
紫外光谱是由电子能级跃迁所产生的。在有机化合物中可以跃迁的电子有  $\sigma$  电子、 $\pi$  电子和  $n$  电子（孤对电子）。电子各种跃迁形式所需能量不同，反映在紫外光谱中吸收紫外光的波长不同，即吸收峰的位置不同。电子跃迁所吸收的能量取决于电子跃迁至较高能级轨道与初始占有轨道之间的能量差 ( $\Delta E$ )。

电子跃迁的主要形式有  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$  和  $n \rightarrow \pi^*$  的跃迁。各种跃迁所需能量  $\Delta E$  的大小是  $(\sigma \rightarrow \sigma^*) > (\pi \rightarrow \pi^*) > (n \rightarrow \pi^*)$ 。

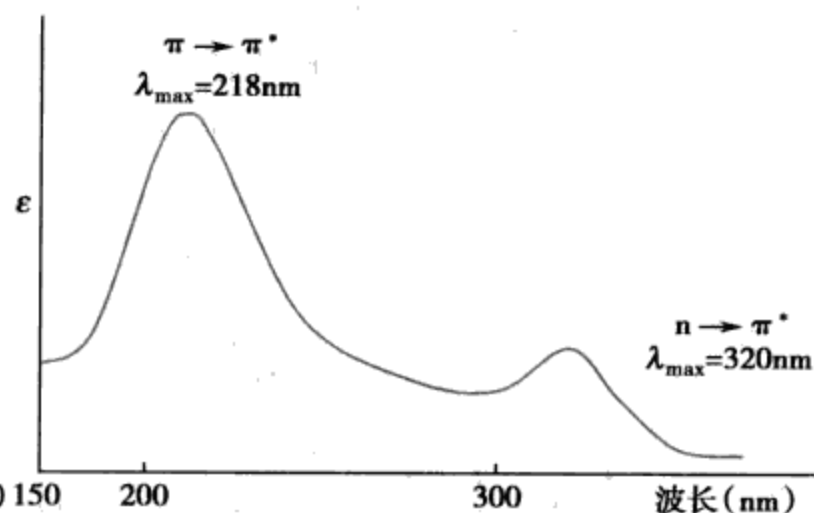
四种类型电子跃迁相应的吸收光波长范围如下：

电子跃迁类型	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	$n \rightarrow \sigma^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$
吸收光波长(nm)	$\sim 150$	$< 200$	$\sim 200$	$200 \sim 400$

在四种电子跃迁中  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁所需的能量最低，则吸收的波长最长，其次是  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁。这两种跃迁吸收光的波长都在近紫外区和可见区内，所以对阐明有机化合物的结构最有意义的是  $\pi \rightarrow \pi^*$  和  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁。如丙烯醛的紫外光谱(图 13-3)， $\pi \rightarrow \pi^*$  吸收在较短波长一端，吸收强度较大，而  $n \rightarrow \pi^*$  吸收峰在较长波长一端，为弱吸收。



●图 13-2 香芹酮的紫外光谱图



●图 13-3 丙烯醛的紫外光谱

## 二、紫外光谱在有机结构分析中的应用

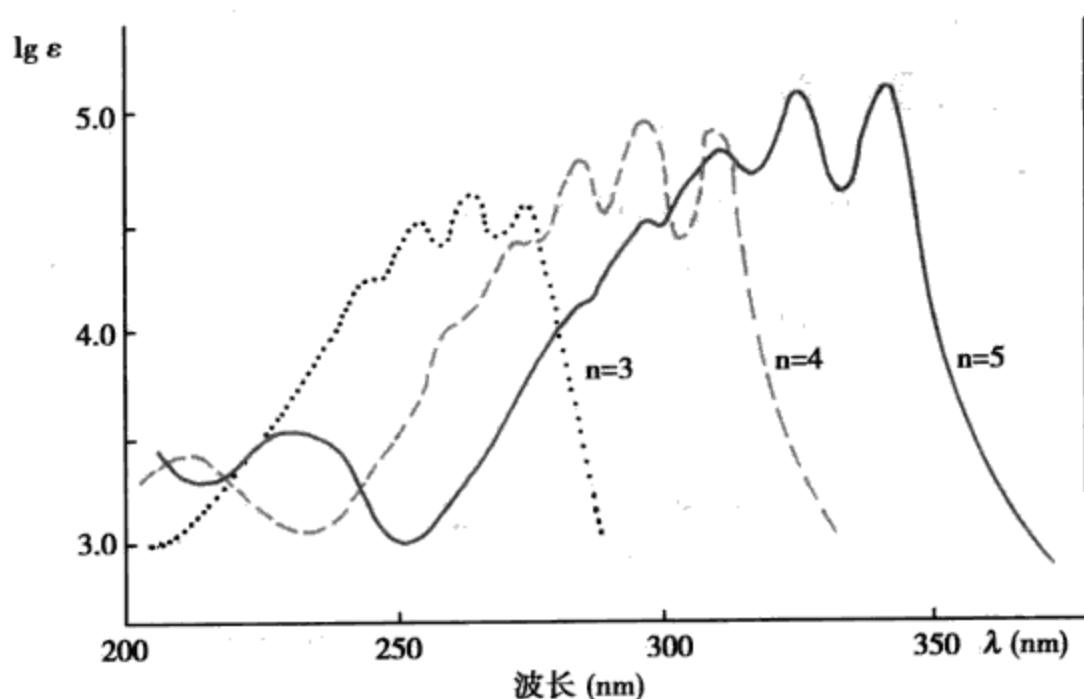
紫外光谱主要提供有关化合物共轭体系及官能团之间的关系。共轭程度越大， $\lambda_{\max}$  越大，见表 13-2。

表 13-2 一些不饱和醛的紫外吸收

结构	$\lambda_{\max}$ , nm	结构	$\lambda_{\max}$ , nm
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$	217	$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_4\text{CHO}$	343
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_2\text{CHO}$	270	$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_5\text{CHO}$	370
$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_3\text{CHO}$	312		

随着共轭体系的延长，紫外吸收向长波方向移动，且强度增大 ( $\pi \rightarrow \pi^*$ )，因此可判断分子中共轭的程度。几种长链共轭烯烃的紫外光谱如图 13-4 所示。

利用紫外光谱可以测定化合物的纯度或含量。例如环己烷中含的杂质苯、鱼肝油中维生素 A 的检测等。



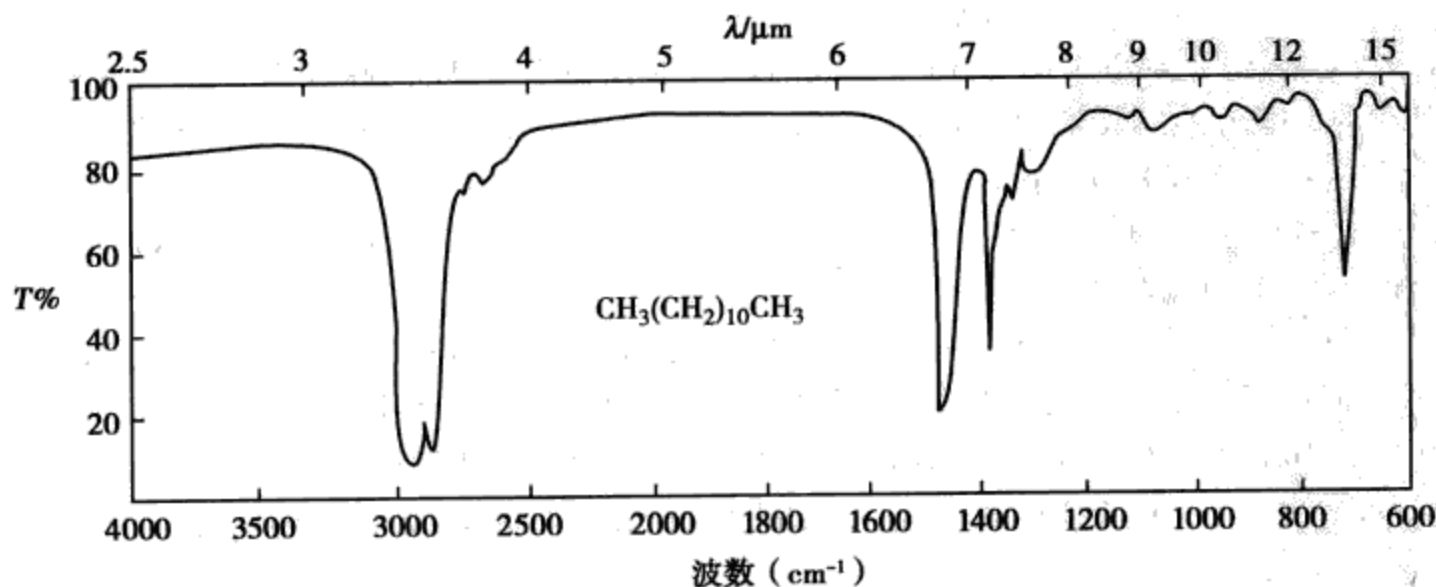
●图 13-4  $\text{H}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{H}$  的紫外光谱

问题 13-1 1,3-环己二烯和 1,4-环己二烯中哪一个在 200nm 以上有紫外吸收?

### 第三节 红 外 光 谱

#### 一、红外光谱的基本原理

分子中的原子通过化学键相互连接。化学键的键长、键角不是固定不变的，而是像用弹簧连接起来的一组小球，整个分子在不停地振动。分子振动能级的跃迁，可由红外光辐射提供能量。如果用不断改变波长的红外光照射样品，当某一波长的频率刚好与分子中某一化学键的振动频率相同时，分子就会吸收红外光，产生吸收峰。用波长 ( $\lambda$ ) 或波长的倒数——波数 ( $\text{cm}^{-1}$ ) 为横坐标，百分透光率 (transmittance,  $T\%$ ) 或吸收度 ( $A$ ) 为纵坐标作图，就得到了红外光谱 (infrared spectra, IR)。因对光的吸收越强，透光率越小，故红外光谱中的吸收峰表现为“谷”。这与前面所述的紫外光谱表现形式不同。目前 IR 谱中横坐标大多数以波数 ( $\text{cm}^{-1}$ ) 表示。分子振动所需能量对应的波长在中红外区，因此波数范围在  $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。图 13-5 为十二烷的红外光谱。



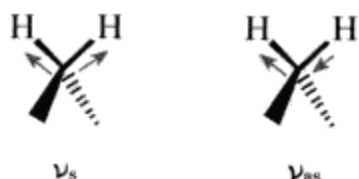
●图 13-5 十二烷的红外光谱



## 二、红外吸收峰的位置和强度

分子中的一个化学键可有几种不同的振动形式，而产生不同的红外吸收峰，通常把键的振动分为两大类。下面以亚甲基为例加以说明。

伸缩振动 (stretching vibration)，用  $\nu$  表示，原子间沿键轴方向伸长或缩短。它又可以分为对称 ( $\nu_s$ ) 和不对称 ( $\nu_{as}$ ) 伸缩振动。



弯曲振动 (bending vibration)，用  $\delta$  表示，形成化学键的两个原子之一与键轴垂直方向作上下或左右弯曲。



式中 $\oplus$ 表示原子向纸平面前方运动， $\ominus$ 表示原子向纸平面后方运动。

理论上每一种振动在红外光谱中将产生一个吸收峰，但实际上一个化合物 IR 谱中吸收峰的数目往往少于分子振动数目，其原因是：首先只有引起分子偶极矩变化的振动，才产生红外吸收，否则不产生吸收峰；其次频率完全相同的振动所产生的吸收峰彼此发生简并；另外强而宽的吸收峰往往覆盖与之频率相近的弱而窄的吸收峰。

红外吸收峰在谱中的位置取决于各化学键的振动频率。键的振动频率与组成化学键的原子质量和化学键的性质有关。振动频率随着原子质量的减小、键能增强、键长缩短而升高。例如 O—H、N—H 和 C—H 的伸缩振动吸收峰都出现在较高波数范围内；C=O 键的伸缩振动吸收峰的位置比 C—O 出现在较高波数处。

红外吸收峰的强度取决于振动时偶极矩 ( $\mu$ ) 变化的大小和跃迁几率。如果化学键在振动过程中引起偶极矩的变化越大，则吸收峰越强。例如，由电负性相差较大的原子构成的 C=O、C=N、C—N、C—O 等，红外吸收峰都较强，而 C—C、C—H 的吸收峰较弱。另外吸收峰也会随样品的浓度增大而增强。

在红外光谱的  $4000 \sim 1330 \text{ cm}^{-1}$  区域内，官能团的特征吸收峰较多，这些吸收峰受分子中其他结构影响较小，彼此间很少重叠，容易辨认，故把此区称为特征谱带区，或称为官能团区 (functional group region)。它们是红外光谱分析的主要依据。如分子中含有 O—H、N—H、C—H、C=C、C≡C、C=O、C=N、C—N、C—O、N=O 等基团，则将在官能团区出现吸收峰。

在  $1330 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$  区域内，主要是一些单键的伸缩振动和弯曲振动所产生的吸收峰，这一区域对分子的结构十分敏感，分子结构有细微变化，就会引起吸收峰的位置和强度明显改变，犹如人的指纹一样，因人而异，所以常把这一区域称为指纹区 (fingerprint region)。每一化合物在指纹区都有它自己的特征光谱，这对分子结构的鉴定能提供重要信息。

从红外光谱推测化合物的结构，必须熟悉各官能团特征吸收峰的位置。常见有机化合



物的红外光谱特征吸收频率见表 13-3。

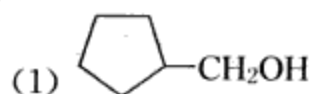
红外吸收峰的强弱一般用符号表示，如： $\nu_s$ （很强）； $\nu$ （强）； $\nu_m$ （中强）； $\nu_w$ （弱）； $\nu_{vw}$ （很弱）； $b$ （宽峰）。

分子内各化学键的振动会受邻近基团以及整个分子其他部分的影响，例如电子效应、空间效应、氢键的形成等因素都会影响峰位的移动。所以各种化学键的峰位波数值只是在某一范围内，而不是一个定值，如  $C=O$  的伸缩振动吸收峰在酮、酯、酰胺等不同化合物中就有差别；醇、酚、羧酸类由于氢键的形成，使  $\nu_{OH}$  向低波数位移。

表 13-3 各类有机化合物的红外光谱特征吸收频率

键	化合物类型	频率范围 ( $cm^{-1}$ )
$C-H$	烷烃	2850~2960, 1350~1470 ( $\nu_s$ )
$=C-H$	烯烃	3020~3080 ( $\nu_m$ ), 675~1000 ( $\nu_s$ )
$Ar-H$	芳香烃	3000~3100 ( $\nu_m$ ), 675~870 ( $\nu_s$ )
$\equiv C-H$	炔烃	3300 ( $\nu_m$ )
$C=C$	烯烃	1640~1680 ( $\nu_m$ )
$C\equiv C$	炔烃	2100~2260 ( $\nu_m$ )
$C=C$	芳香烃	1500, 1600 ( $\nu_s \rightarrow \nu_m$ )
$C-O$	醇, 醚, 羧酸, 酯	1080~1300 ( $\nu_s$ )
$C=O$	醛, 酮, 羧酸, 酯	1690~1760 ( $\nu_s$ )
$O-H$	游离醇, 酚	3610~3640 ( $\nu_m$ )
	形成氢键的醇, 酚	3200~3600 ( $\nu_b$ )
	羧酸	2500~3000 ( $\nu_b$ )
$N-H$	胺 1°胺, 双峰	$\left\{ \begin{array}{l} 3300\sim3500 (\nu_m) \\ 3200\sim3400 (\nu_m) \end{array} \right.$
	2°胺	3300~3350 ( $\nu_m$ )
$C-N$	胺	1180~1360 ( $\nu_s$ )
$C\equiv N$	腈	2210~2260 ( $\nu_s$ )
$-NO_2$	硝基化合物	1515~1560 ( $\nu_s$ ), 1345~1385 ( $\nu_s$ )

问题 13-2 下列化合物在红外光谱中有何特征吸收峰？

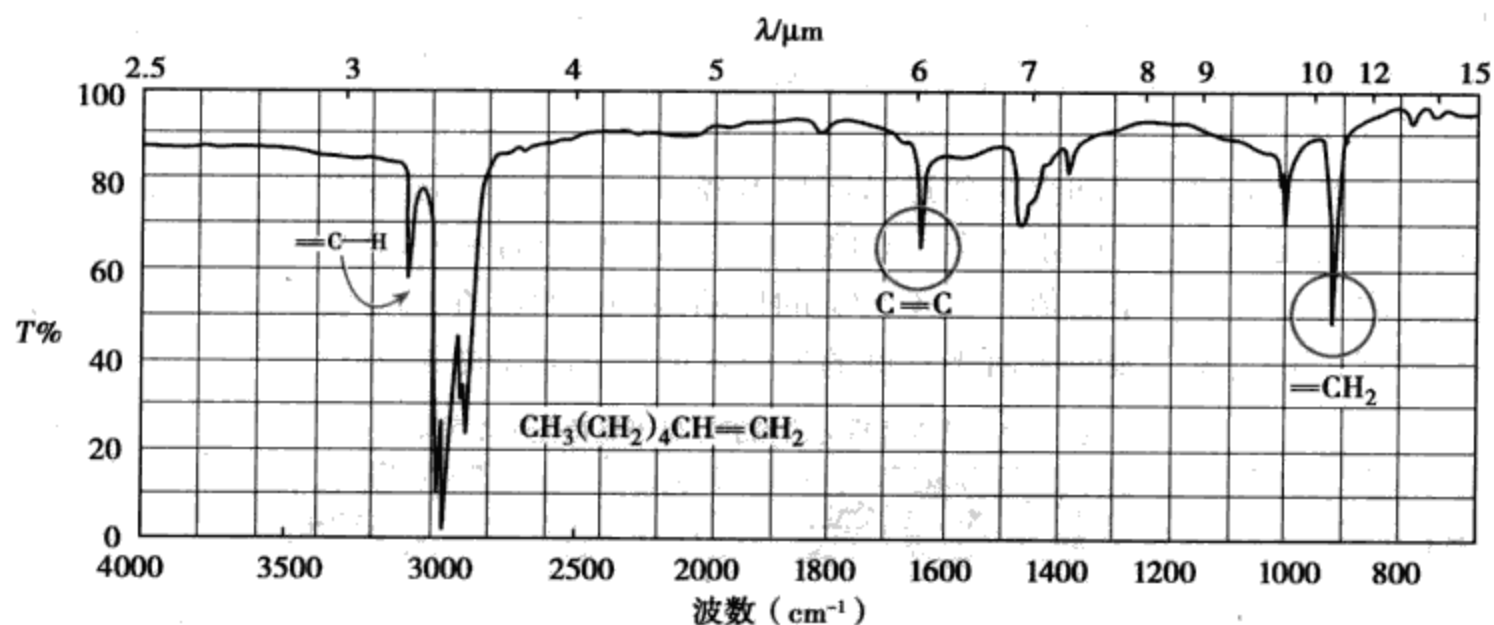


### 三、各类化合物的红外光谱举例

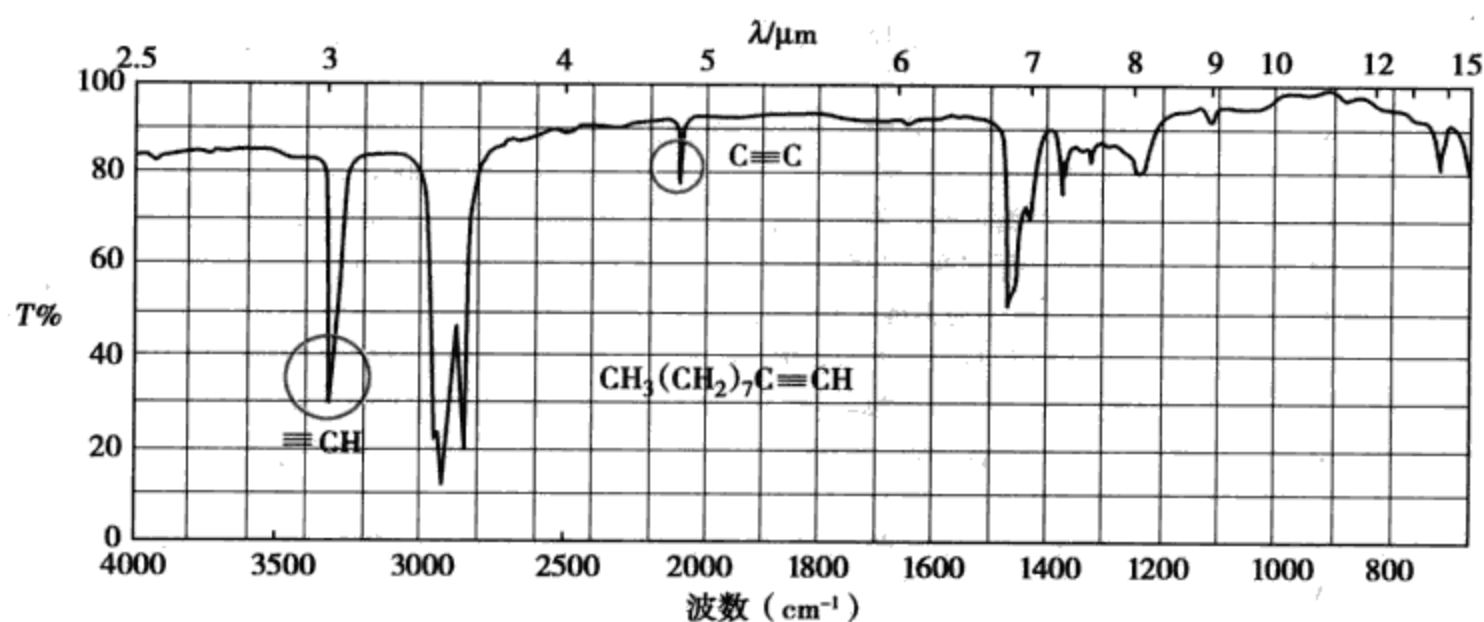
#### (一) 烃类化合物

烯烃和炔烃的特征吸收峰 ( $C=C$  伸缩振动和  $C\equiv C$  伸缩振动) 见表 13-3。当取代烯烃或炔烃相当对称时,  $\nu(C=C)$  或  $\nu(C\equiv C)$  不会引起偶极矩的变化而不出现吸收峰。

$C-H$  键伸缩振动所产生的吸收峰在光谱的高频区。 $C$  原子的杂化形式不同,  $C-H$  键伸缩振动吸收峰的位置也不同 (表 13-3), 据此可区别饱和和不饱和烃。各种  $C-H$  键的弯曲振动所产生的吸收峰在光谱的低频区, 烷烃中  $-CH_3$  的  $\delta_{C-H}$  约  $1450cm^{-1}$  ( $\nu_m$ ) 和  $1380cm^{-1}$  ( $\nu_w$ ),  $-CH_2-$  的  $\delta_{C-H}$  约为  $1450cm^{-1}$  ( $\nu_m$ ), 如果约在  $1380cm^{-1}$  出现等强的双峰, 表明有异丙基存在。烯烃的结构不同, 吸收峰的位置存在差别, 这对烯烃异构体的鉴别, 可提供有价值的信息。图 13-6 表明了 1-庚烯和 1-癸炔各种吸收峰的位置。



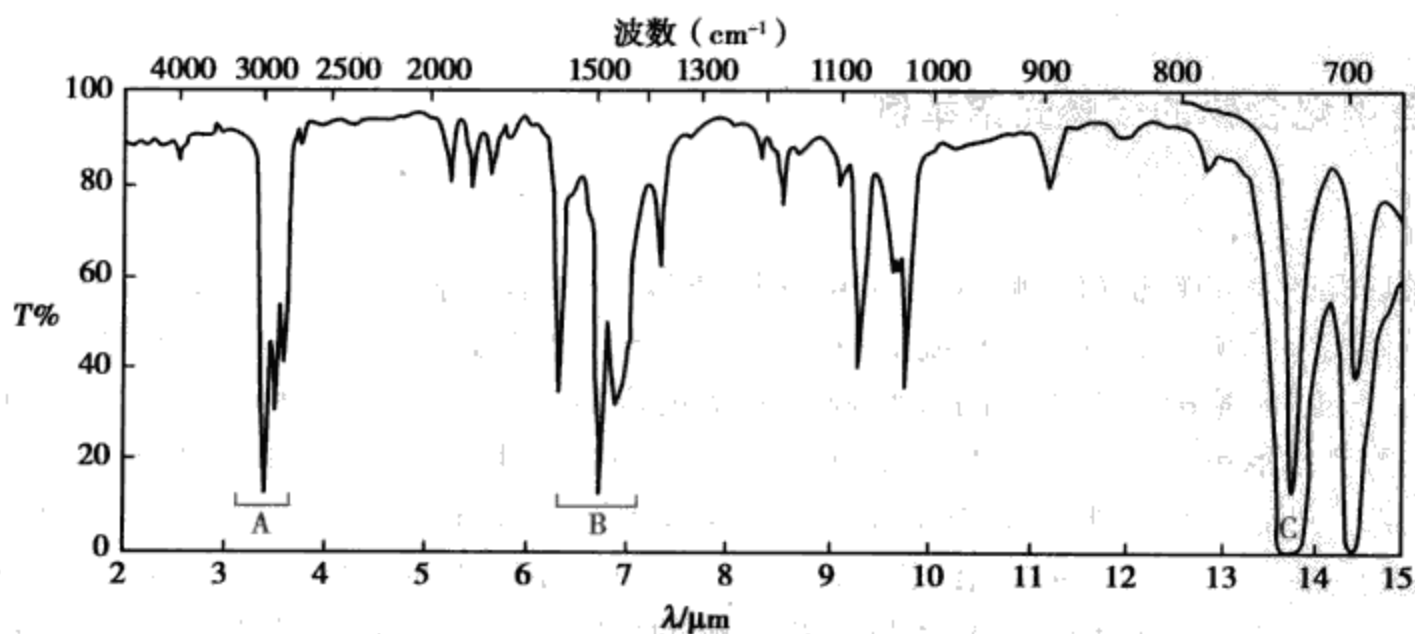
(a) 1-庚烯红外光谱



(b) 1-癸炔的红外光谱

● 图 13-6

在图 13-7 中, A 区表示 C—H (包括苯环上的 C—H 键及甲基的 C—H 键) 伸缩振动的波数范围。B 区表示苯环上的 C=C 伸缩振动的波数范围。芳烃的骨架振动一般在  $1500\text{cm}^{-1}$  和  $1600\text{cm}^{-1}$  处, 最多可能出现强度不等的 4 个峰, 这是区别于烯烃 (C=C) 的重要特征。C 表示芳环中 C—H 弯曲振动。

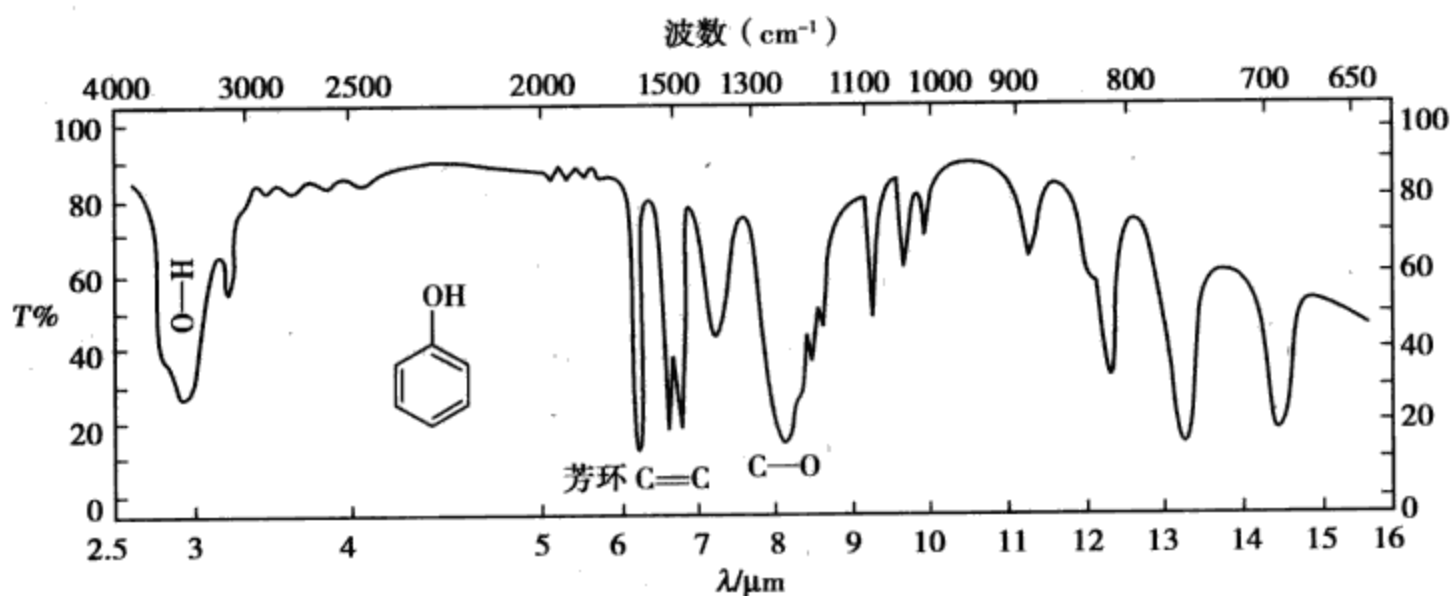


● 图 13-7 甲苯的红外光谱



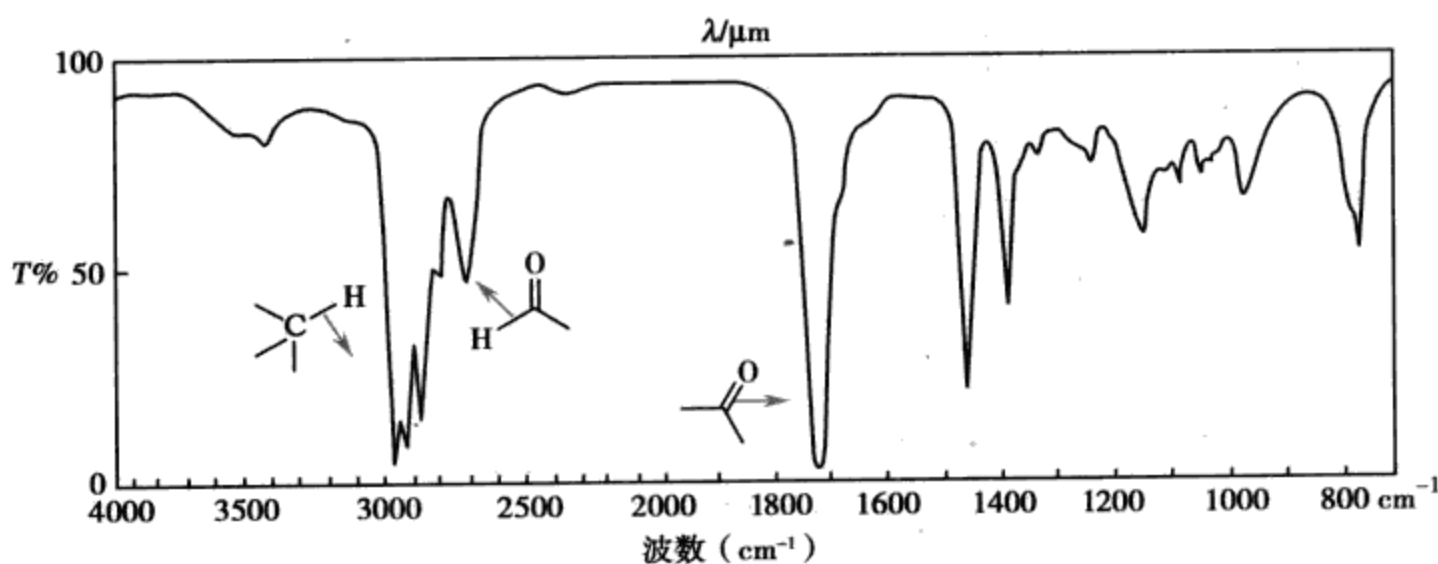
## (二) 含氧化合物

醇类或酚类化合物的红外特征吸收峰是在  $3300\text{cm}^{-1}$  左右有一个宽而强的  $\nu_{\text{O-H}}$  吸收带 (图 13-8), 可作为区别醇、酚与醚的重要依据。



●图 13-8 苯酚的红外光谱

醛和酮的  $\text{C}=\text{O}$  特征吸收峰在  $1725\text{cm}^{-1}$  左右。醛  $\text{C}=\text{O}$  上的  $\text{C}-\text{H}$  的伸缩振动在  $2810\sim 2715\text{cm}^{-1}$  (见图 13-9)。



●图 13-9 2-乙基丁醛的红外光谱

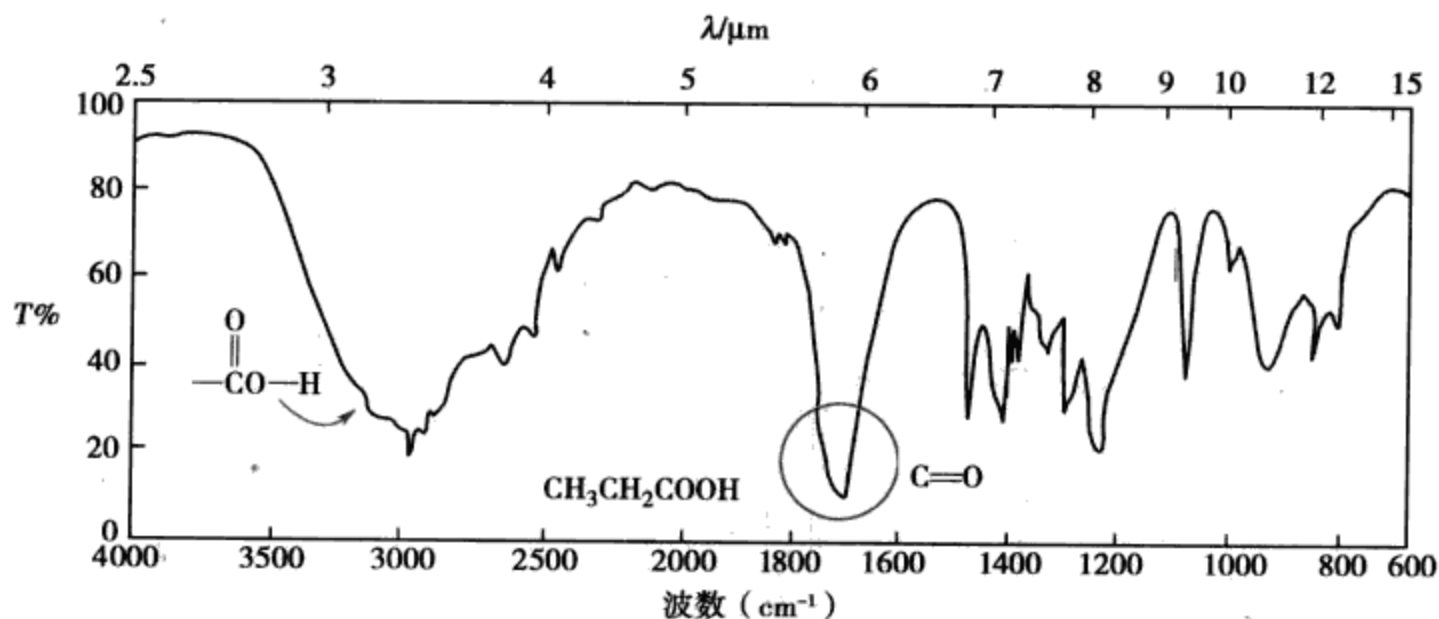
羧酸通常以二聚体形式存在,  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动在  $1720\text{cm}^{-1}$  左右, 而  $\text{O}-\text{H}$  的吸收在  $3300\sim 2500\text{cm}^{-1}$  间有一个相当宽的峰, 中心位于  $3000\text{cm}^{-1}$ , 因此  $\text{C}-\text{H}$  的伸缩振动吸收峰常被覆盖 (图 13-10)。

## (三) 胺类化合物

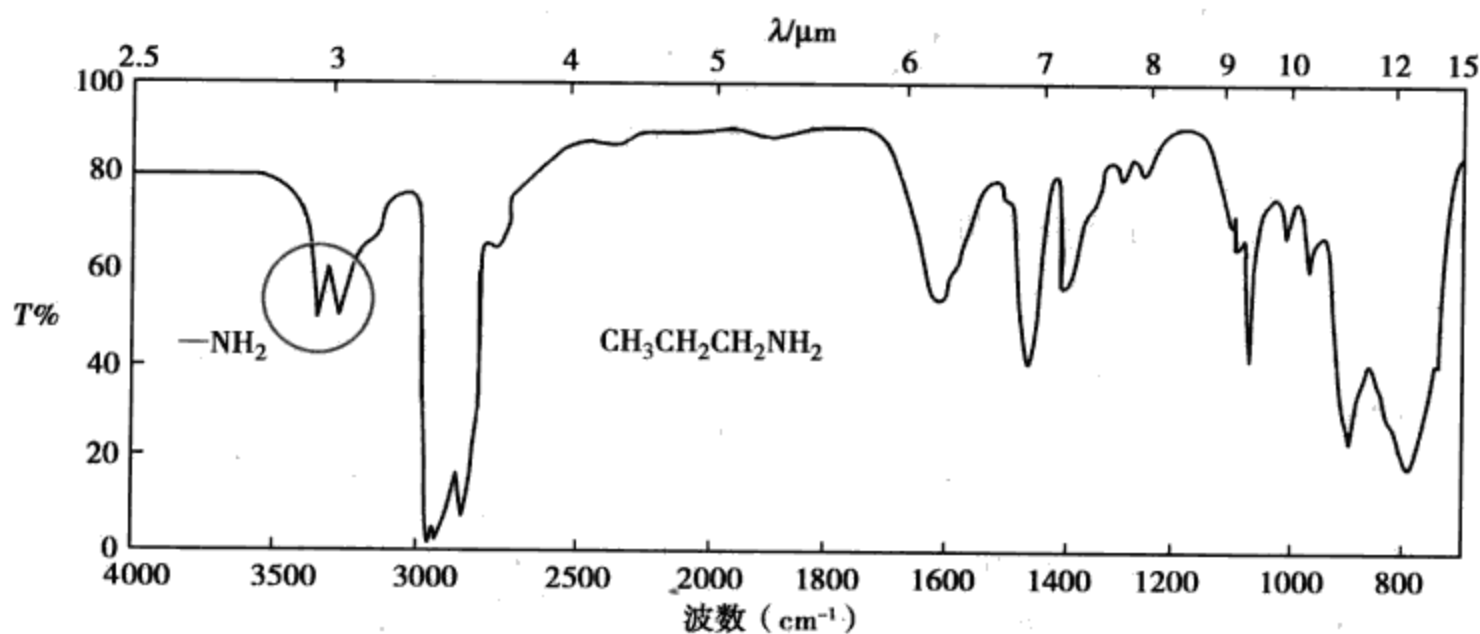
胺类化合物的特征吸收峰是在  $3500\sim 3200\text{cm}^{-1}$  范围内有  $\text{N}-\text{H}$  的伸缩振动, 伯胺有两个吸收峰, 仲胺有一个吸收峰, 而叔胺在此范围内无吸收峰 (图 13-11)。

## 四、红外光谱的解析

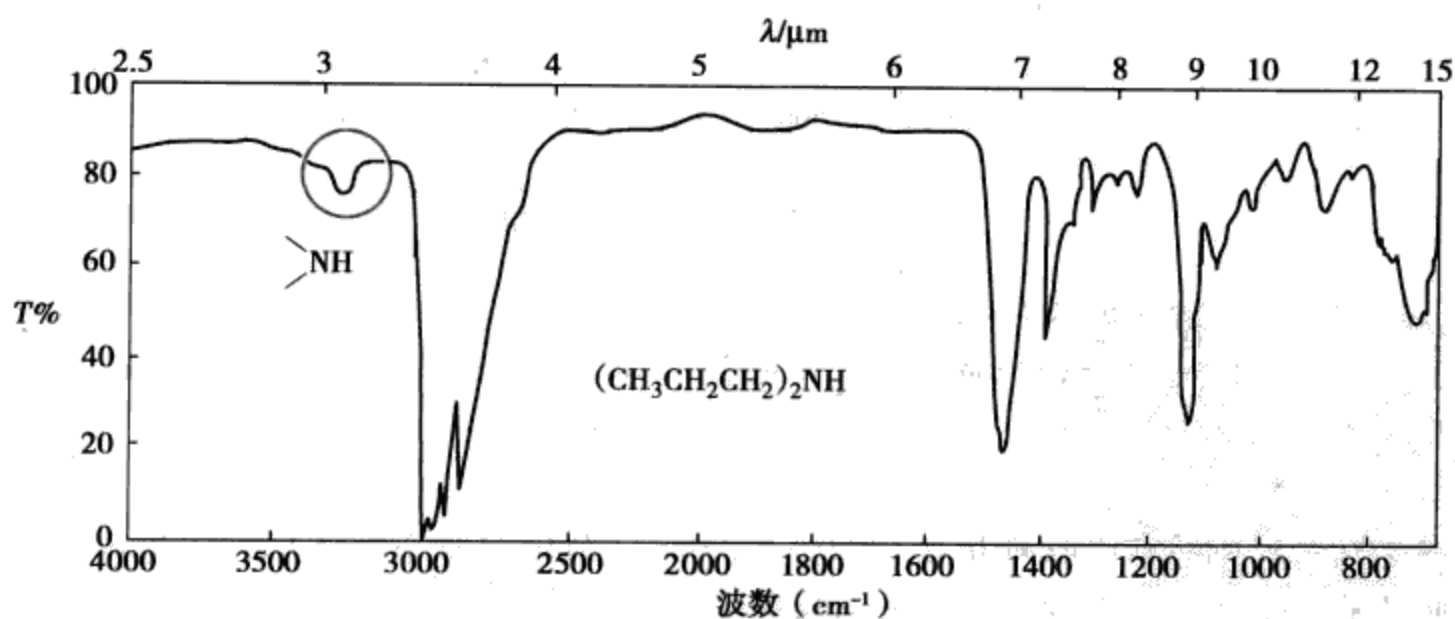
红外光谱有助于揭示一个化合物的结构信息, 因为它能提示分子中存在哪些官能团。一个特定的官能团能产生特征的吸收峰, 即在不同的化合物中若含有的相同官能团, 其吸收峰的频率范围大致相同。例如, 酮羰基 ( $\text{C}=\text{O}$ ) 吸收峰的位置在  $1700\text{cm}^{-1}$  左右; 醇羟



●图 13-10 丙酸的红外光谱



●图 13-11 (a) 伯胺红外光谱



●图 13-11 (b) 仲胺的红外光谱

基 (O—H) 吸收峰的位置在  $3600 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ 。

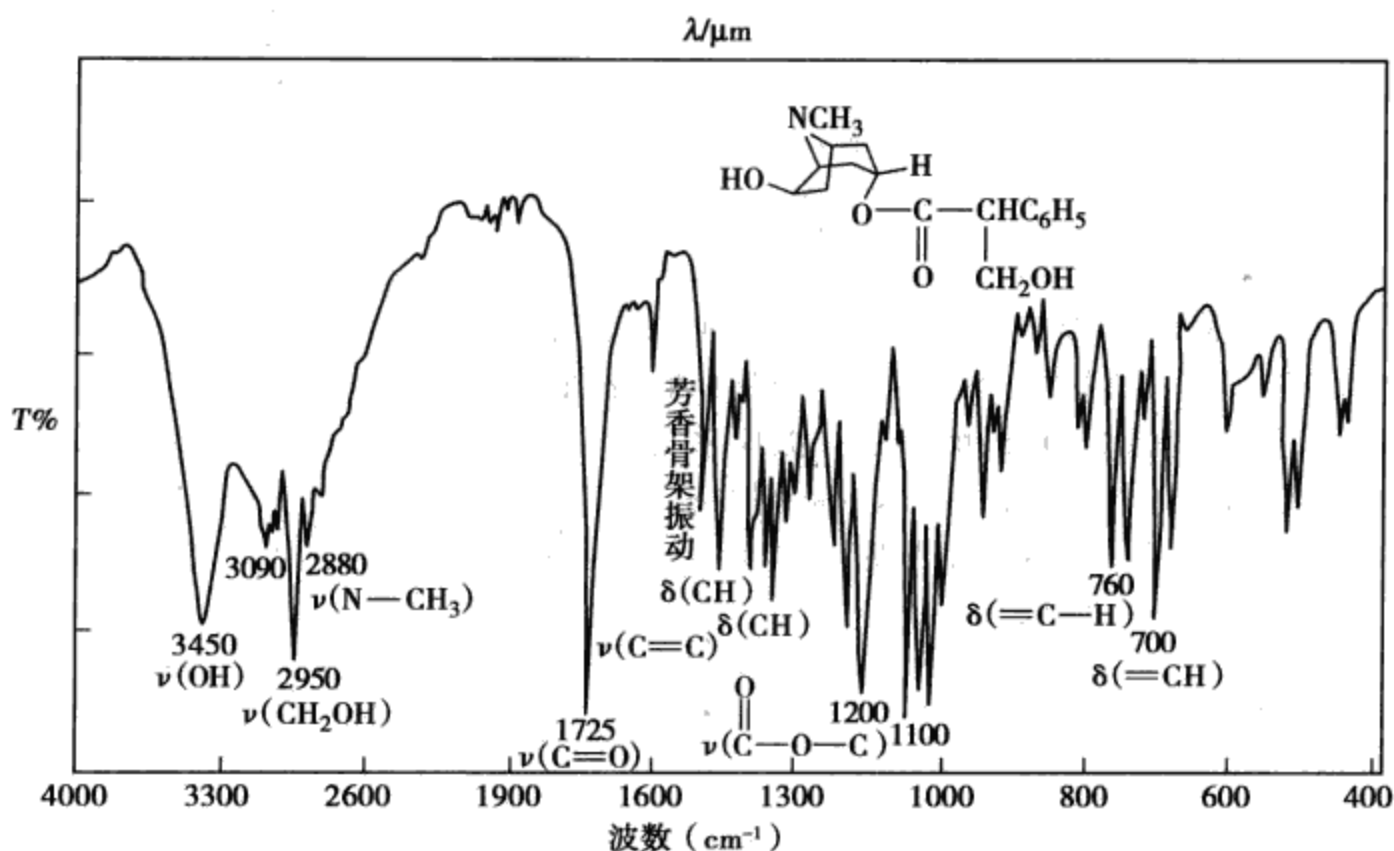
利用红外图谱解析有机化合物的结构, 首先根据官能团区域中的特征吸收峰的位置, 判别可能存在什么官能团; 然后找出该官能团的相关峰, 以确证该官能团的存在; 最后, 将所测图谱与标准图谱对照。



解析红外光谱时要注意,有些吸收峰可能被其他峰重叠而被掩盖;有的基团的吸收峰因各种结构因素(如氢键,共轭关系等)的影响而发生位移。

红外光谱的被测样品可以是固体、液体或气体。固体样品一般通过与 KBr 混合压片后测试,因为 KBr 在红外光谱区没有吸收。水与醇、酚等的 O—H 吸收峰出现在红外光谱的同一区域,为了排除水的干扰,红外光谱的被测样品必须干燥。

图 13-12 为抗胆碱药消旋山莨菪碱的结构和红外光谱图,其主要特征吸收峰的位置如图中所示。



●图 13-12 抗胆碱药消旋山莨菪碱的红外光谱

## 第四节 核磁共振谱

### 一、核磁共振基本原理

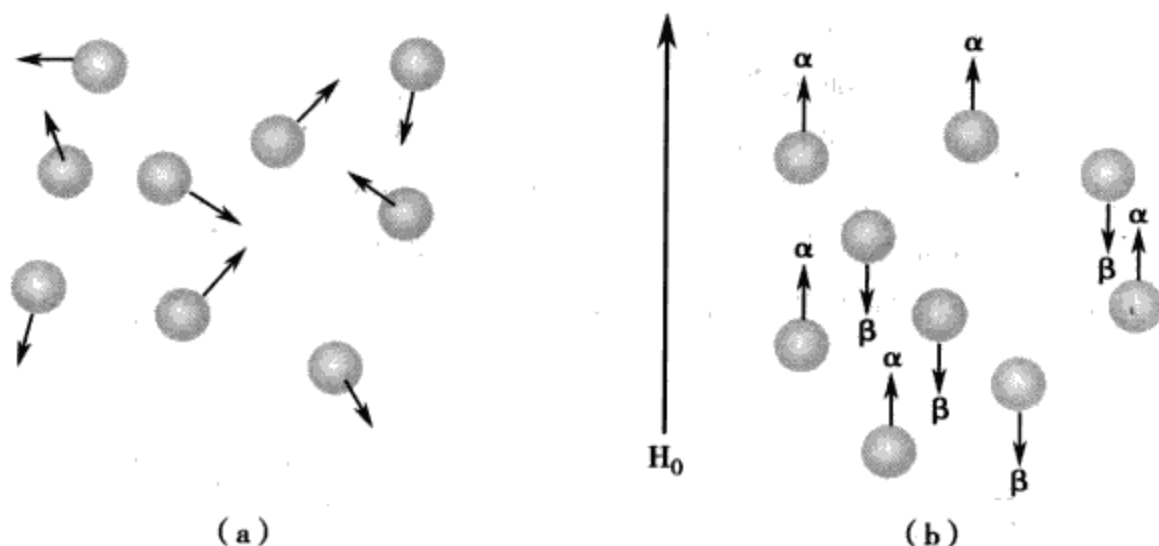
有些元素的同位素的原子核具有自旋的性质,例如, $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{15}\text{N}$ 、 $^{31}\text{P}$ 等。根据量子力学计算和实践证明,自旋的原子核都有一定的自旋量子数  $I$ ,只有核的自旋量子数 ( $I$ ) 不等于零时,核才会产生自旋。

一个自旋的核如果不处在外加磁场中,它的自旋取向是任意的;如果将它置于外加磁场  $H_0$  中,根据量子力学计算,它的自旋取向有  $(2I+1)$  个。对  $^1\text{H}$  而言,  $I=1/2$ ,其核在外加磁场中有两个自旋取向(图 13-13),一个与外加磁场同向( $\alpha$  自旋态),此时, $^1\text{H}$  处在低能级状态;另一个与外加磁场反向( $\beta$  自旋态),此时, $^1\text{H}$  处在高能级状态。

当外界提供的能量等于两种自旋取向的能级差 ( $\Delta E$ ) 时,则核就从低能级自旋状态向高能级自旋状态跃迁,即发生核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)。在核磁共振仪中,这种能量由电磁辐射产生的无线电波照射核来提供。

碳和氢是构成有机化合物的基本元素,因此目前广泛研究的是  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  的核磁共振谱(nuclear magnetic resonance spectrometry)即  $^1\text{H}$ NMR 和  $^{13}\text{C}$ NMR。 $^1\text{H}$  的核磁共振谱又称为质子核磁共振谱(proton magnetic resonance, pmr)。本节只讨论  $^1\text{H}$  的核磁共振谱。





●图 13-13 氢核的自旋取向  
(a) 无外加磁场；(b) 置于外加磁场中

质子发生共振时所需要的能量等于两种自旋取向的能级差 ( $\Delta E$ )，它与外加磁场强度成正比。而外加磁场强度又与电磁波的频率成正比。例如，外加磁场强度为 1.4TG、2.35TG (1TG=10<sup>4</sup>GS，高斯) 时，所需相应的射频分别为 60MHz、100MHz。

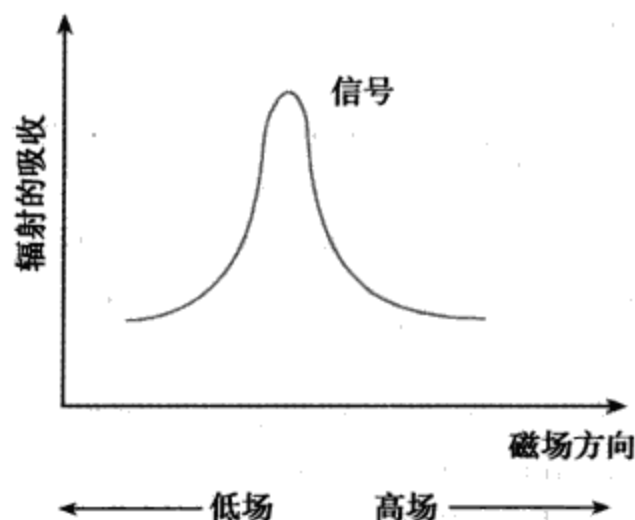
要获得核磁共振谱，目前的核磁共振仪采用固定电磁波的频率，连续不断改变外加磁场强度进行扫描，以达到共振条件，称为扫场。当磁场强度达到一定值  $H_0$  时，样品中某一类型的质子就会吸收能量发生共振，接受器就会收到信号并通过记录仪记录下来，得到共振信号，如图 13-14 所示。

## 二、化学位移

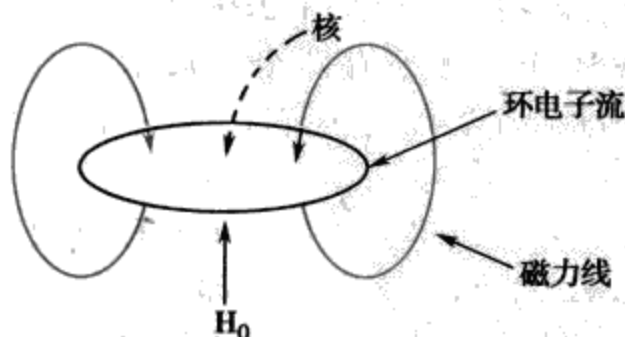
有机化合物分子中的氢不是孤立的，而是与其他原子或基团相结合，它周围所连的原子或基团不同，即所处的化学环境不同，发生共振吸收的频率就稍有差异。正因为此，才使得核磁共振谱成为有机结构分析的有用工具。

### (一) 屏蔽作用

一个化合物分子处在外加磁场中，核外的电子在与外加磁场垂直的平面内做循环运动，产生电子环流。由于电子的环流产生 1 个与外加磁场方向相反的局部磁场—感应磁场 (图 13-15)。



●图 13-14 核磁共振信号示意图

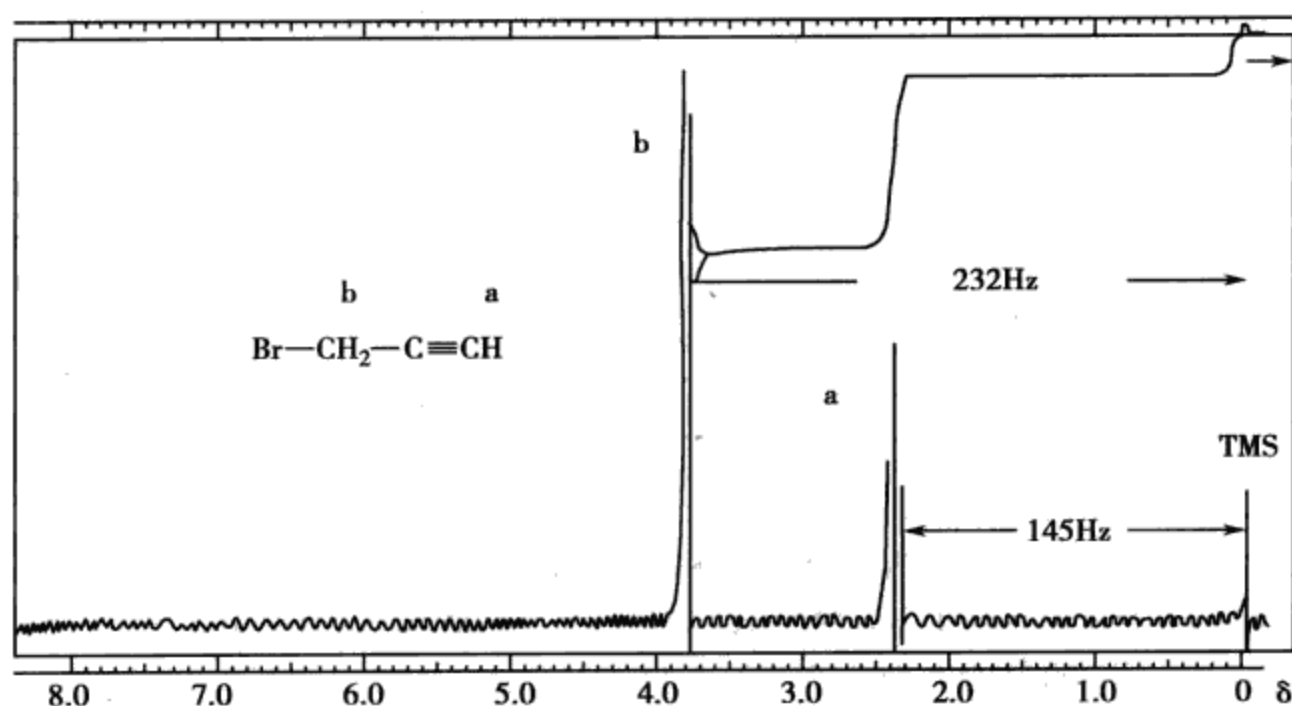


●图 13-15 由环电流产生的感应磁场

由于感应磁场的存在，实际上作用于质子的磁场强度比  $H_0$  要小一些 (小百万分之几)，即质子受到了屏蔽效应 (shielding effect)。这时要使质子发生共振，必须略为增加



外加磁场强度，才能满足其共振条件。核外的电子云密度越高，受到的屏蔽作用就越强，共振时所需的外加磁场强度也越高，其信号必然在较高磁场出现。反之，核外的电子云密度越低，其信号必然在较低磁场出现。例如，3-溴丙炔分子中有两种不同类型的 H，在核磁共振谱图中有两个不同位置的共振吸收峰（图 13-16）。



●图 13-16 3-溴丙炔的<sup>1</sup>H NMR 谱

## (二) 化学位移

因质子所处的化学环境不同，即核外电子云密度不同，所受屏蔽作用的强弱不同而引起质子在核磁共振谱中吸收信号位置的移动，称为化学位移（chemical shift）。

由于不同氢核在共振时所需外加磁场强度的差别极其微小，如果要通过测定绝对磁场强度来表达信号在谱中的化学位移值，这对仪器的要求过高，难以达到。因此通常采用一个参考物质，以它的信号作为标准，将样品中各信号的位置分别与此标准比较，两者的差距即为化学位移的相对值（通常人们把化学位移的相对值简称为化学位移）。现在一般采用四甲基硅烷（CH<sub>3</sub>）<sub>4</sub>Si（tetramethylsilane, TMS）为参考物。其优点是 TMS 分子中 12 个 H 只产生 1 个信号，并通常处在最高场。

化学位移依赖于磁场强度。为了消除仪器对化学位移相对值的影响，使其具有可比性，故将相对的频率差数（Δν）除以核磁共振仪所用的频率，这样化学位移值用 δ 表示为：

$$\delta = (\nu_{\text{样品}} - \nu_{\text{标}}) / (\nu_{\text{共振仪}}) \times 10^6 = \Delta\nu / \nu_{\text{共振仪}} \times 10^6$$

式中 ν<sub>样品</sub>、ν<sub>标</sub> 和 ν<sub>共振仪</sub> 分别表示样品、标准物和共振仪电磁波辐射的频率，单位为 Hz。由于 ν<sub>样品</sub>、ν<sub>标</sub> 和 ν<sub>共振仪</sub> 都很大，一般为几十至几百 MHz，而 Δν 很小，通常只有几百至几千 Hz，因而 δ 值一般只有百万分之几。为读写方便，故将 δ 值乘以 10<sup>6</sup>。用 δ 表示化学位移值时，规定 TMS 的 δ 值为 0.0，TMS 信号左侧的 δ 值为正，右侧的 δ 值为负。一般化学位移值在 0.0~14.0 范围内。

在一个化合物的分子中，化学环境相同的质子在相同的外加磁场强度下发生吸收，化学环境不同的质子在不同的外加磁场强度下发生吸收，所以在核磁共振谱中，信号的数目表示一个分子中有几种类型的 H 原子。

表 13-4 列出了各类质子的化学位移值的范围，一般来说，在相同环境下的质子，无论它在哪一个分子中都有大致相同的化学位移值。



表 13-4 常见质子的化学位移值

氢的类型	化学位移 $\delta$	氢的类型	化学位移 $\delta$
F—CH <sub>3</sub>	4.26	H—C—O—(醇或醚)	3.3~4
Cl—CH <sub>3</sub>	3.05	R <sub>2</sub> NCH <sub>3</sub>	2.2~2.6
Br—CH <sub>3</sub>	2.68	RCH <sub>2</sub> COOR	2~2.2
I—CH <sub>3</sub>	2.16	RCH <sub>2</sub> COOH	2~2.6
RCH <sub>3</sub>	0.8~1.2	RCOCH <sub>2</sub> R	2.0~2.7
R <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	1.1~1.5	RCHO	9.4~10.4
R <sub>3</sub> CH	~1.5	R <sub>2</sub> NH	2~4
ArCH <sub>3</sub>	2.2~2.5	ArOH	6~8
ArH	6.0~8.0	RCO <sub>2</sub> H	10~12
R <sub>2</sub> C=CHR	4.9~5.9	RCOOCH <sub>2</sub> R	3.8
RC≡CH	2.3~2.9	ROH	1~6
R <sub>2</sub> CHCR=CR <sub>2</sub>	~1.7		

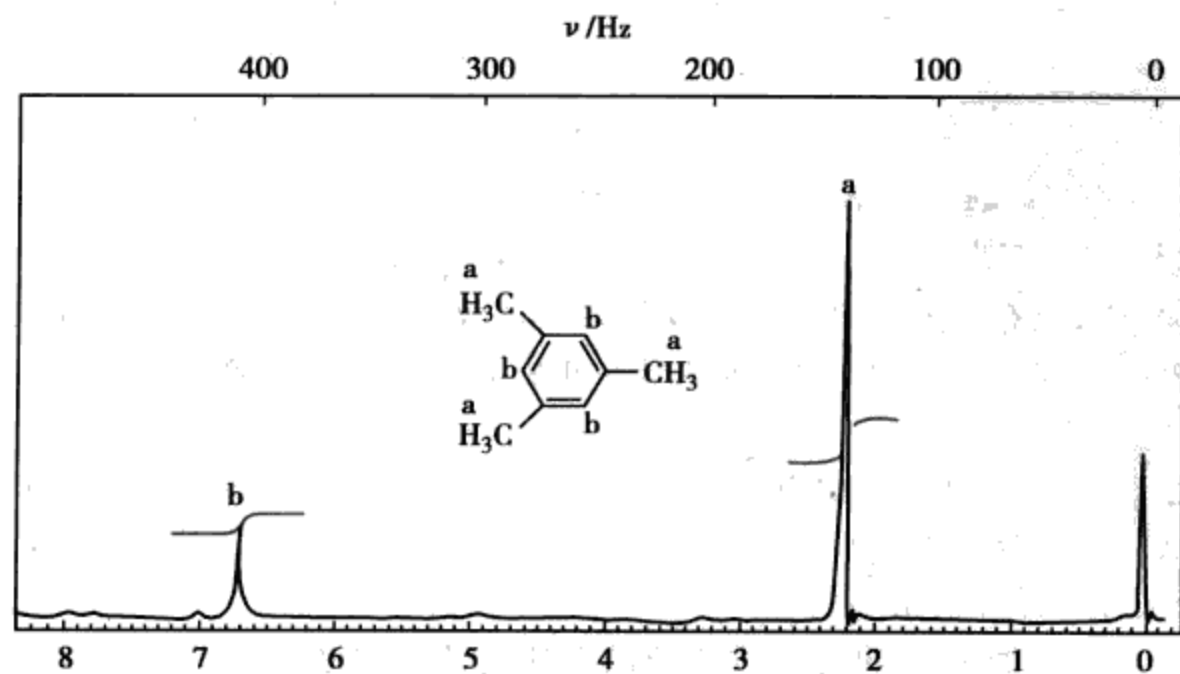
从表 13-4 中可以找到下列的规律：

1. 化学位移  $\delta$  值随着其邻近原子（或基团）中电负性增强而增大。
2. 烃基氢的  $\delta$  值为芳环上氢 > 烯基氢 > 炔基氢 > 饱和碳原子上的氢。
3. 饱和碳原子上的氢的  $\delta$  值为  $3^\circ\text{H} > 2^\circ\text{H} > 1^\circ\text{H}$ 。
4. —OH、—COOH、—NH<sub>2</sub>、—SH 等活泼氢，由于氢键的形成使  $\delta$  值向低场位移，并随测定时的温度、浓度而变化。这些质子由于溶剂效应，其  $\delta$  值可能随测定时的溶剂不同而不同。

为了确定活泼质子的  $\delta$  值，可先用一般方法测定图谱，然后加入几滴重水（D<sub>2</sub>O），再测定图谱，在后一张图谱中信号消失的质子，便是活泼质子。

### 三、吸收峰的面积——质子的数目

各类质子的数目与其产生的信号强度有关。在核磁共振谱中，吸收峰占有的面积与产生信号的质子数目成正比。许多核磁共振仪都装有自动积分仪，各峰的面积用阶梯曲线表示，积分曲线高度与相应质子数目成正比。只要知道分子的总质子数就能求出各吸收峰相应的质子数。例如，在图 13-17 的均三甲苯<sup>1</sup>HNMR 谱中两类质子信号（a 和 b）的积分曲线高度之比为 3 : 1，总质子数为 12，因此可知，a 峰为 9 个质子，b 峰为 3 个质子。



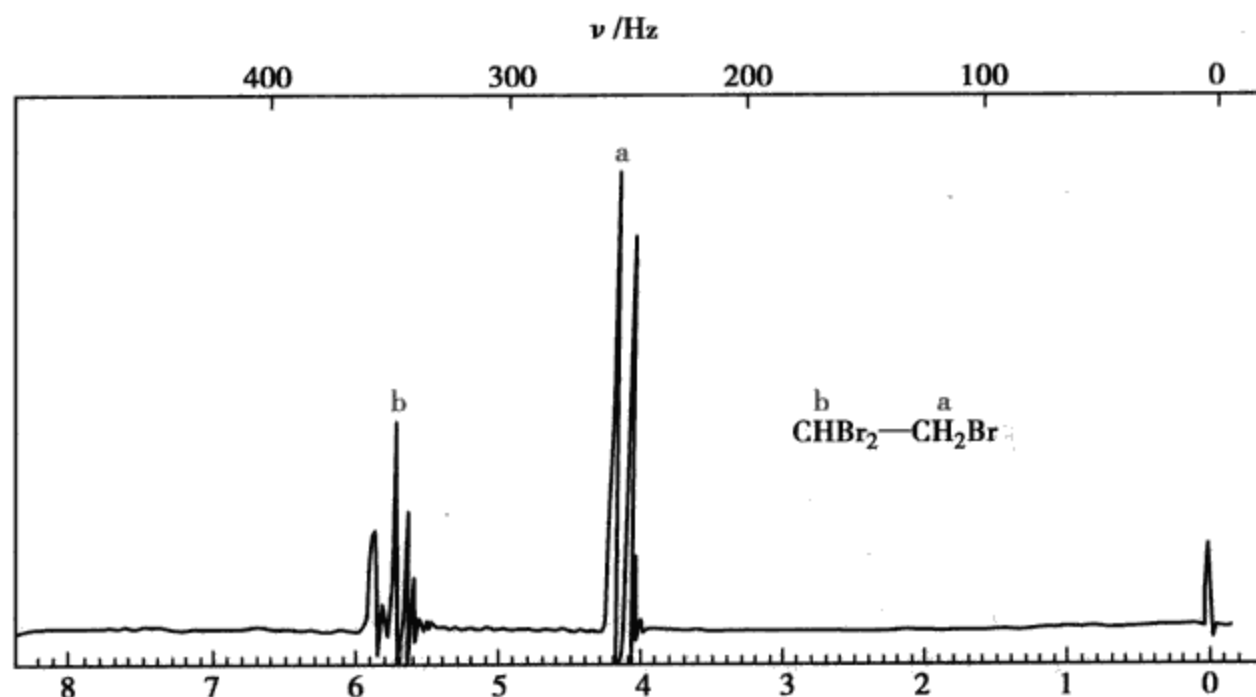
●图 13-17 均三甲苯的<sup>1</sup>HNMR 谱



目前的核磁共振仪已与计算机联用, 各信号的强度随机以数据形式输出, 根据这些数据可算出各类质子的数目。

#### 四、自旋偶合-裂分

均三甲苯和 1,1,2-三溴乙烷 (图 13-17、图 13-18) 都有两类等性质子。所谓等性质子是指化学环境相同的质子, 即在核磁共振谱中化学位移相同的质子, 反之为不等性质子。从图 13-17 和图 13-18 可看出, 均三甲苯的两类等性质子 (“a” 和 “b”) 的共振信号是两个单峰, 而 1,1,2-三溴乙烷中两类等性质子 (“a” 和 “b”) 的共振信号发生了裂分, 出现了多重峰。在 1,1,2-三溴乙烷中两类等性质子处在相邻两个碳上, 而均三甲苯的两类等性质子并非如此。这种信号发生裂分的现象是由于相邻不等性质子的自旋而引起的。相邻的不等性质子由于自旋而产生的磁性间相互作用, 称为自旋-自旋偶合 (spin-spin coupling), 简称为自旋偶合。自旋偶合所引起的信号吸收峰裂分而使峰增多的现象, 称为自旋-自旋裂分。这种现象的产生是因为处在外加磁场中的每一个氢核都有两种自旋取向, 与外加磁场同向或异向, 由氢核自旋而产生的感应磁场可使邻近氢核感受到的外加磁场强度加强或减弱, 从而引起信号发生裂分。



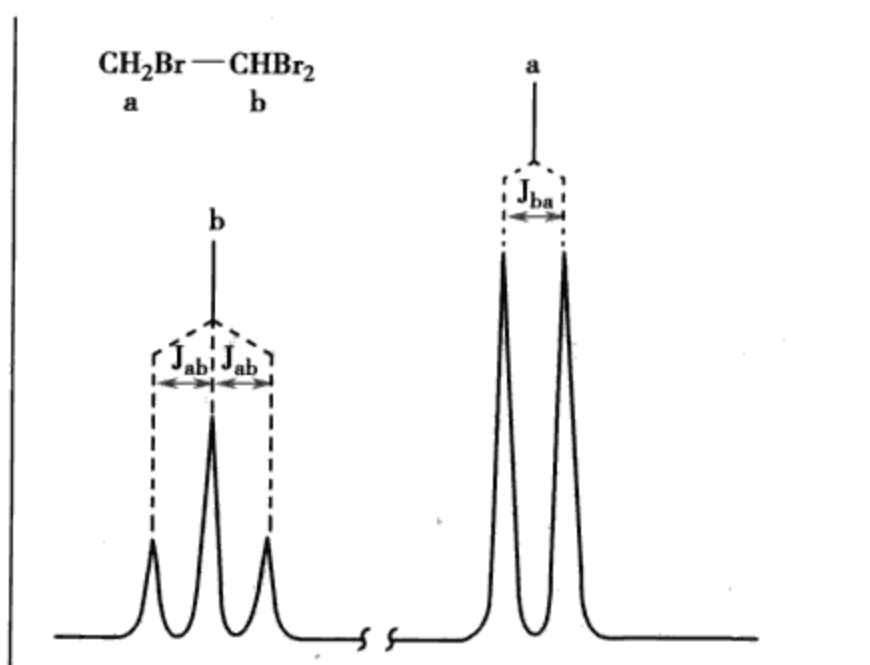
●图 13-18 1,1,2-三溴乙烷的<sup>1</sup>H NMR 谱

在 1,1,2-三溴乙烷 ( $\text{BrCH}_2\text{CHBr}_2$ ) 的<sup>1</sup>H NMR 谱中出现了两组峰,  $\text{H}_a$  被  $\text{H}_b$  裂分为双重峰, 而  $\text{H}_b$  被  $\text{H}_a$  裂分为三重峰。各裂分峰间的距离 (即各裂分峰间的频率差) 称为偶合常数 (coupling constant), 以  $J$  表示, 单位为 Hz。 $J$  值表示核之间相互偶合的有效程度,  $J$  值越大, 核间自旋-自旋偶合的作用越强。

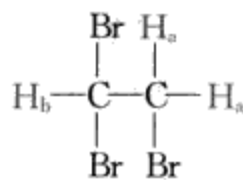
相互偶合的两组信号具有相同的偶合常数。如 1,1,2-三溴乙烷中,  $J_{ab} = J_{ba}$ , 见图 13-19。另外, 偶合常数只依赖于邻近质子的自旋偶合作用, 而与外加磁场强度无关。因此, 利用  $J$  值找出各质子之间相互偶合的关系, 进而确定各质子的归属尤为重要。

当两类质子的化学位移差与偶合常数之比 ( $\Delta\nu/J$ ) 大于 6 时, 一般可用下面简单规律来判别信号裂分情况:

(1) 自旋偶合主要发生在相邻碳上的不等性质子之间。当一组质子的“相邻”碳上的等性质子数为  $n$  时, 该组质子的信号裂分为  $(n+1)$  重峰, 称之为  $(n+1)$  规律。例如:



●图 13-19 1,1,2-三溴乙烷中两类质子相互耦合的耦合常数



1,1,2-三溴乙烷中的  $\text{H}_a$  与  $\text{H}_b$  彼此之间有自旋偶合作用。 $\text{H}_b$  的“相邻”碳上有两个等性质子 ( $\text{H}_a$ )，故  $\text{H}_b$  分裂为三重峰，而  $\text{H}_a$  则为双重峰。

在  $^1\text{H}$ NMR 谱中，一般用 s 表示单峰，d 表示二重峰，t 表示三重峰，q 表示四重峰，m 表示四重峰以上的多重峰。

(2) 各裂分峰的强度比等于二项式  $(a+b)^n$  展开式的各项系数， $n$  为邻接氢质子的数目。如二重峰的强度比为 1:1，三重峰的强度比为 1:2:1，四重峰的强度比为 1:3:3:1 等。

(3) 活泼质子，如乙醇中的羟基质子，虽然邻近有  $\text{CH}_2$ ，但一般图谱中观察不到  $\text{CH}_2$  与  $\text{OH}$  之间的相互自旋偶合作用， $\text{OH}$  质子的信号往往是一个单峰。这是由于乙醇中  $\text{OH}$  质子能快速交换：



观察到的是  $\text{CH}_2$  对  $\text{OH}$  质子的自旋偶合作用平均化的结果。

问题 13-3 丙烷的  $^1\text{H}$ NMR 谱中会出现几组信号？各组信号裂分为几重峰？

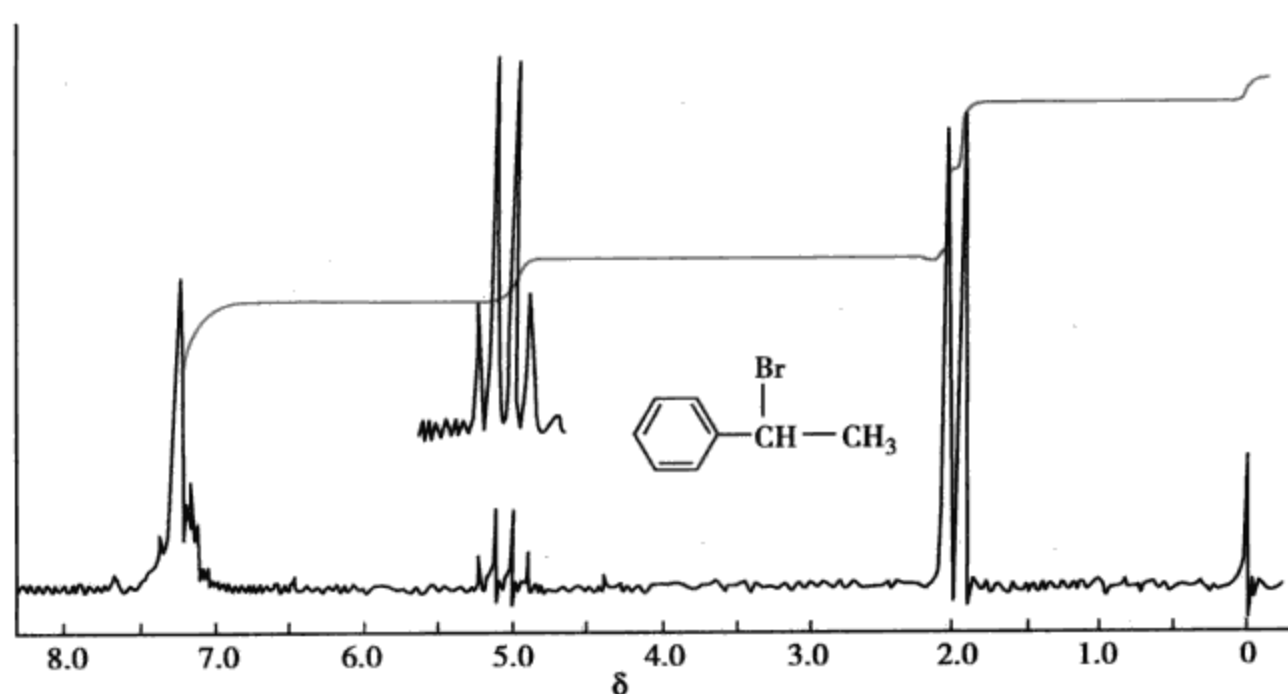
## 五、 $^1\text{H}$ NMR 谱的解析

解析核磁共振谱，主要是从其中寻找信号的位置、数目、强度及裂分情况的信息。因为从信号的数目可知分子中有多少种不同类型的质子；从信号的位置（即化学位移  $\delta$  值）可知每类质子的电子环境；各吸收峰占有的相对面积则表示各类质子的相对数目；从信号的裂分情况可提供邻近基团结构的信息。如果再结合红外光谱和其他光谱，就可推测化合物的结构。

在核磁共振谱图中，一般横坐标为化学位移  $\delta$ ，从右至左  $\delta$  值增大，而相应的磁场强度逐渐减小；纵坐标为吸收峰的相对强度。

图 13-20 是  $\alpha$ -溴乙苯的  $^1\text{H}$ NMR 谱，图中  $\delta$  为 0 处是 TMS 的共振信号，其他 3 组峰表示 3 种等性质子的共振信号，各组吸收峰积分曲线高度之比为各类质子的数目比，从低场至高场测得各组峰的积分曲线高度分别为 25mm、5mm、15mm。对纯样品，总的积分曲线高度表示化合物中所有质子的个数，那么代表 1 个质子的高度为  $(25+5+15)/9=5$  (mm)，可知各组吸收峰 H 的个数比为 5:1:3（从低场至高场）。显然  $\delta$  为 7.3 处的信号为苯环上 H 的吸收峰，且有 5 个 H； $\alpha$ -碳上的 1 个 H 受到屏蔽效应，它的信号在较高场出现， $\delta$  值为 5.1，且被邻近的甲基分裂为四重峰；甲基的吸收信号在  $\delta$  值为 2.0 处，它被  $\alpha$ -碳上 H 分裂成双重峰。

从以上解析的例题可知，对于某些已知分子式的简单化合物，只需它的  $^1\text{H}$ NMR 谱就可推测其结构。可见核磁共振谱具有提供的信息量丰富，谱图中无多余信号，测定时



●图 13-20  $\alpha$ -溴乙苯的 $^1\text{H}$ NMR 谱

技术多样等优点。将 IR 谱与 $^1\text{H}$ NMR 谱结合应用,从前者可知所测化合物的官能团(烯基、羟基、羰基等),从后者则能得知化合物的结构。

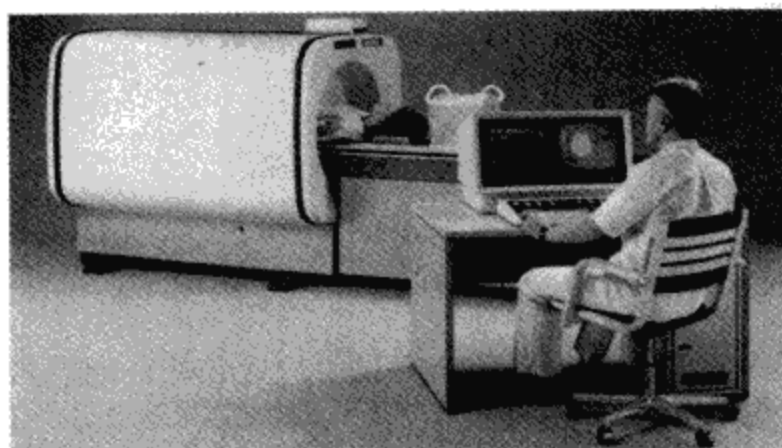
对于结构复杂的化合物,特别是确定天然有机化合物的结构,往往需要将 $^1\text{H}$ NMR 谱与 IR、MS、UV、 $^{13}\text{C}$ NMR 谱等结合起来分析。

## 自读材料

### 磁共振成像

磁共振成像(magnetic resonance imaging, MRI)是以 $^1\text{H}$ NMR 的基本原理为基础发展起来的一种医学上的先进诊断技术。人体的每个细胞都含有相当量的水, MRI 可观察到水分子中的两个质子共振图像。依据人体正常细胞的质子与病变细胞的质子的分布等差异, MRI 图像就可把病变组织识别出来,同时从中还可判断病变的不同发展阶段,为临床诊断提供分子水平的直接信息。这种技术优于 X-CT 技术,首先它不产生辐射损伤,也不需要摄入可能引起过敏的造影剂;其次是它对软组织也可得到很清晰的图像。MRI 仪如图 13-21 所示。

美国科学家保罗·劳特布尔和英国科学家彼得·曼斯菲尔德对核磁共振成像技术的问世起到了奠基性的作用,并在此领域做出了突破性成就,因此而获得了 2002 年度诺贝尔生理学 and 医学奖。



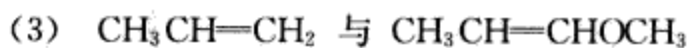
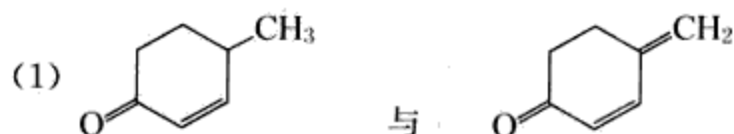
●图 13-21 核磁共振成像仪





## 习 题

13-4 下列各组化合物中,何者吸收的紫外光波较长?



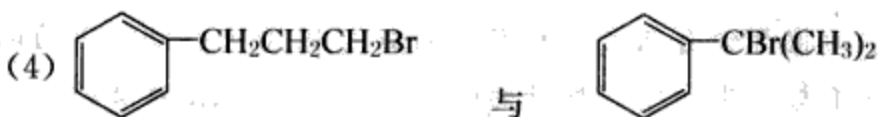
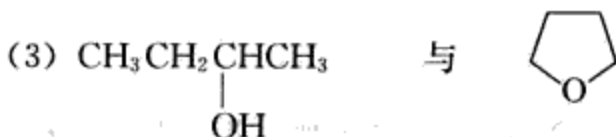
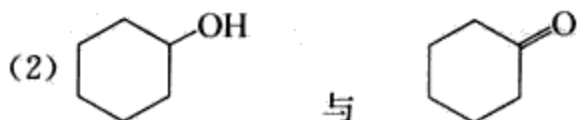
13-5 利用红外光谱可鉴别下列哪几对化合物?并说明理由。



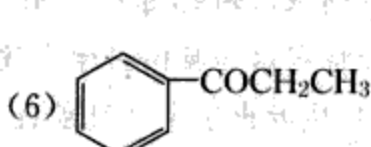
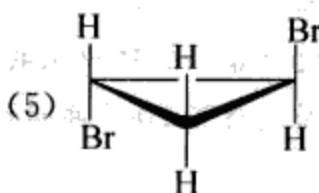
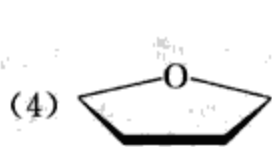
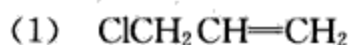
13-6 根据下列红外光谱数据,试推测分子中所存在的官能团。

(1) 在  $1700\text{cm}^{-1}$  有强吸收; (2) 在  $2100\text{cm}^{-1}$  处有弱吸收。

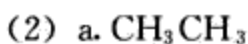
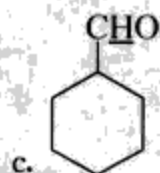
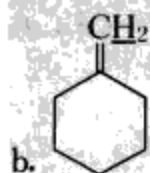
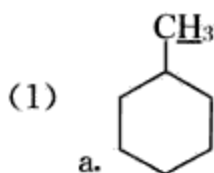
13-7 应用 IR、 $^1\text{H}$ NMR 谱中的哪一种可使下列各对化合物达到快速而有效的鉴别?



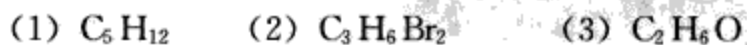
13-8 预测下列化合物有几种不等性质子。



13-9 下列各组化合物中用下画线标记的质子,哪个  $\delta$  值最大?



13-10 具有下列各分子式的化合物,在  $^1\text{H}$ NMR 谱中均只出现 1 个信号,其可能的结构式是什么?



13-11 二甲基环丙烷的 3 个异构体分别给出 2、3、4 个核磁共振信号,写出与其相符的结构式。



13-12 分子式为  $C_8H_{18}O$  的化合物只在  $^1H$ NMR 谱中  $\delta$  为 1.0 左右显示 1 个很尖的单峰, 试推测其结构。

13-13 分子式为  $C_4H_8O_2$  的化合物 A, 能在酸或碱液催化下反应生成 B 和 C, C 能与金属钠反应放出  $H_2$ , 也能发生碘仿反应。A 在 IR 光谱  $1735cm^{-1}$ 、 $1300\sim 1050cm^{-1}$  出现强的特征吸收峰, 在  $^1H$ NMR 中的  $\delta$  值分别为 1.2 (三重峰 3H)、2.1 (单峰 3H)、4.1 (四重峰 2H), 试推测 A、B、C 的结构式。

(夏淑贞)

## 第十四章 杂环化合物和维生素

在环状有机化合物中，成环的原子除了碳原子之外，还含有杂原子的化合物总称为杂环化合物 (heterocyclic compounds)。常见的杂原子有氮、氧、硫。前几章已经学过的内酯、内酸酐、内酰胺、环醚等化合物，由于它们的性质与其同类的开环化合物相似，所以不把它们列入杂环化合物中。

本章将要讨论的杂环化合物一般比较稳定，不容易开环，也就是都具备不同程度的芳香性，被称为芳香杂环化合物 (aromatic heterocycles)。

杂环化合物在自然界分布很广，种类繁多，其数量大约已占到已知有机化合物的一半。例如动物中的血红蛋白，植物中的叶绿素，核酸的碱基等，它们使动物和植物表现出了生命的活力。在现有的药物中，杂环化合物占了相当大的比例。近几十年来，杂环化合物的理论和应用研究都有了很大的进展，杂环化合物在有机化合物中占有重要的地位。

由于许多维生素，尤其是水溶性维生素具有杂环结构，所以本章还将对维生素的概念、分类、结构、主要功能和食物来源作简要介绍。

### 第一节 芳香杂环化合物

#### 一、芳香杂环化合物的分类和命名

杂环化合物按含杂原子数目可分为含一个、两个或多个杂原子的杂环，按环的形式又可分为单环和稠环两类，单环又可按环的大小分为五元杂环和六元杂环。

杂环化合物的命名比较复杂，我国目前主要采用音译法，即按照英文名称的音译，选用同音汉字，再加上“口”字旁表示杂环名称 (表 14-1)。当杂环有取代基时，以杂环为母体，对环上的原子编号。编号的原则是：从杂原子开始，依次为 1, 2, 3……或从杂原子旁的碳原子开始，依次用  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ……编号，取代基的名称及在环上的位次写在杂环母体名称前。例如：

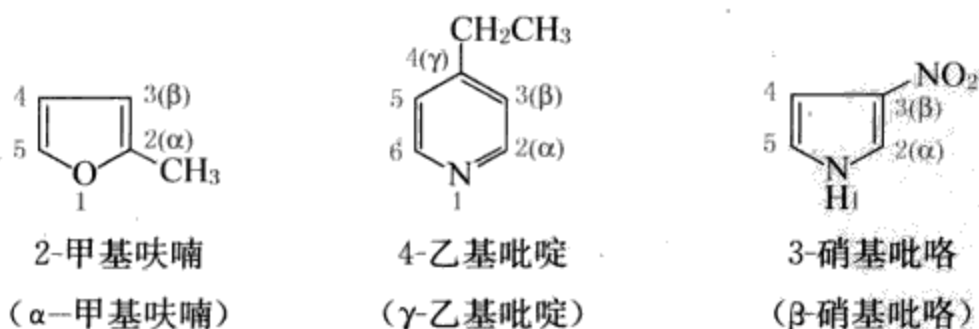
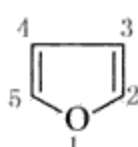
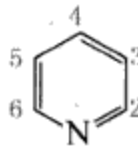
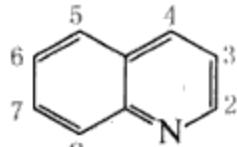
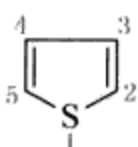
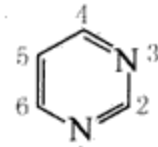
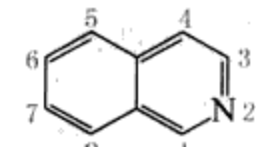
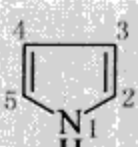
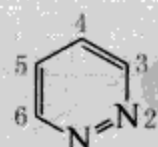
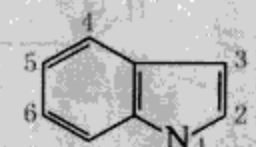
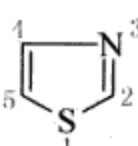
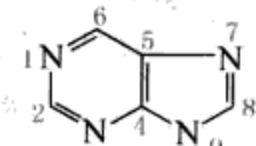
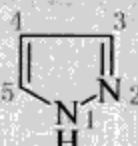
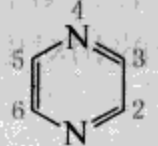
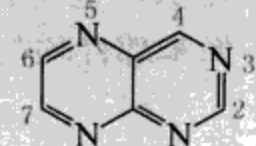
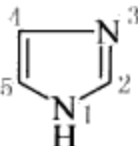
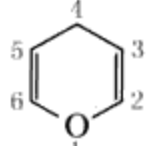
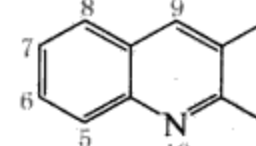


表 14-1 常见杂环化合物结构和名称

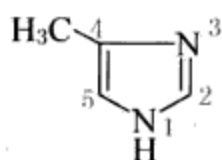
五元杂环		六元杂环		稠杂环	
	呋喃 furan		吡啶 pyridine		喹啉 quinoline



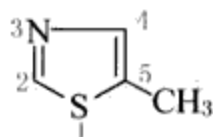
续表

五元杂环	六元杂环	稠杂环
 噻吩 thiophene	 嘧啶 pyrimidine	 异喹啉 isoquinoline
 吡咯 pyrrole	 哒嗪 pyridazine	 吲哚 indole
 噻唑 thiazole		 嘌呤 purine
 吡唑 pyrazole	 吡嗪 pyrazine	 蝶啶 pteridine
 咪唑 imidazole	 吡喃 pyran	 吡啶 acridine

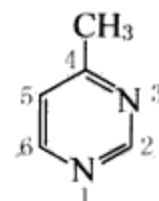
当环上有两个或两个相同的杂原子时，尽可能使杂原子编号最小，如环上不止一个杂原子时，则按 O, S, N 顺序依次编号，如果其中的一个杂原子上连有氢，应从连有氢的杂原子开始编号。



4-甲基咪唑

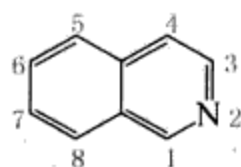


5-甲基噻唑

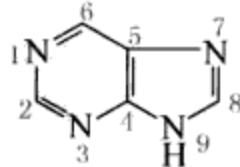


4-甲基嘧啶

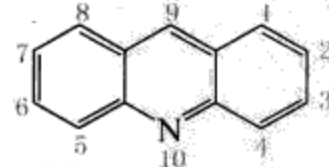
稠杂环有固定的编号顺序，通常是从杂原子开始，依次编号一周（公用碳一般不编号），并尽可能使杂原子的编号小，如吲哚、异喹啉等（表 14-1）。但有一些稠杂环，如异喹啉、嘌呤、吡啶等，有自己特殊的编号顺序，需要逐一记住。



异喹啉



嘌呤



吡啶

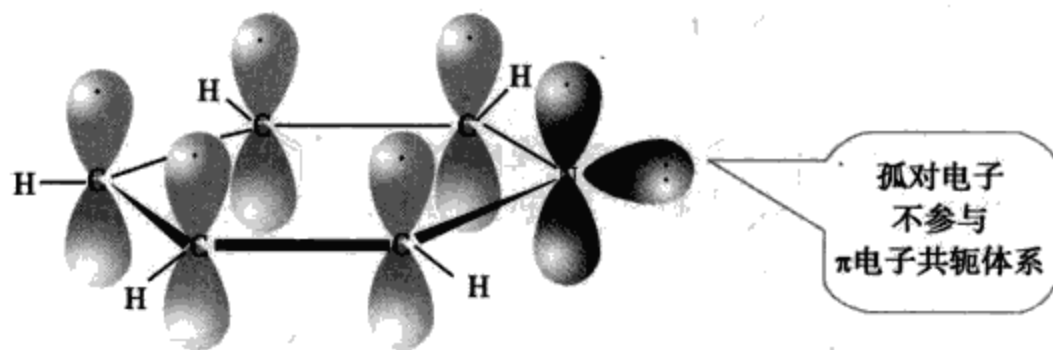
## 二、芳香六元杂环

### （一）吡啶的结构

吡啶的结构与苯相似，可以看作是苯分子中的一个“CH”被氮原子取代所得到的化合物，环中的 5 个碳原子和一个氮原子均以  $sp^2$  杂化轨道沿键轴方向相互重叠形成六个  $\sigma$

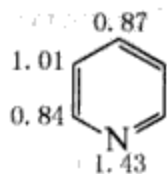


键，各碳原子的另一个  $sp^2$  杂化轨道分别与“H”原子形成  $\sigma$  键，所有  $\sigma$  键处于同一个平面。每个原子未参与杂化的一个  $p$  轨道均垂直于  $\sigma$  键的共平面，彼此相互平行重叠，形成闭合的  $\pi$  电子共轭体系。氮原子上的一对孤对电子占据另外一个  $sp^2$  杂化轨道，不参与  $\pi$  电子共轭体系，如图 14-1 所示。



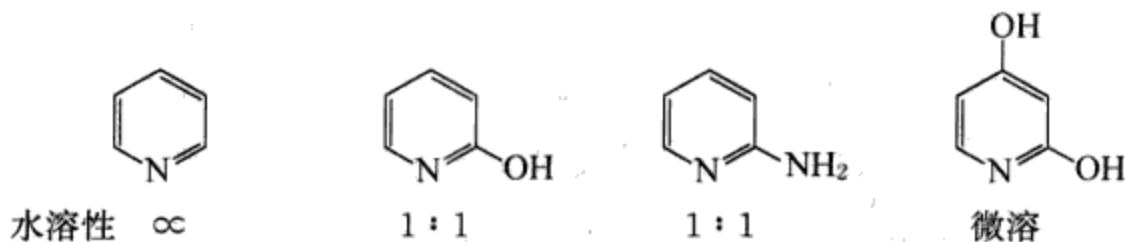
● 图 14-1 吡啶结构的电子云图

吡啶的结构与苯相似，也符合 Hückel 规则，具有芳香性。但由于氮的电负性较大，吡啶环上  $\pi$  电子云不像苯那样均匀分布。环上各原子的相对电子云密度如下：

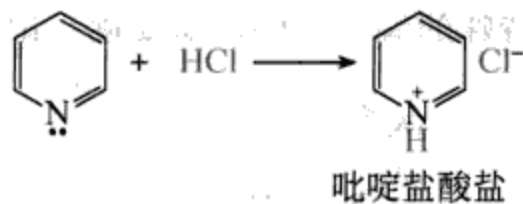


## (二) 吡啶的性质

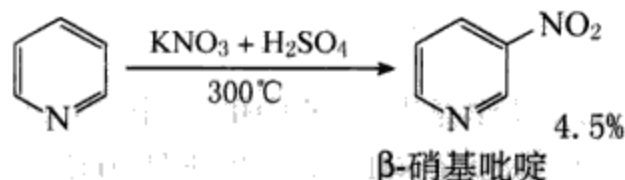
1. 水溶性 吡啶是一个极性分子（偶极矩  $\mu=2.26\text{D}$ ），其氮原子上的一对孤对电子能与水形成氢键，因此吡啶能与水互溶，但吡啶环上引入羟基或氨基后，水溶性显著降低，而且引入的羟基或氨基数目越多，水溶性越低，这主要是由于分子间以 H 键缔合，阻碍了与水分子的缔合，吡啶及其衍生物的水溶性如下：

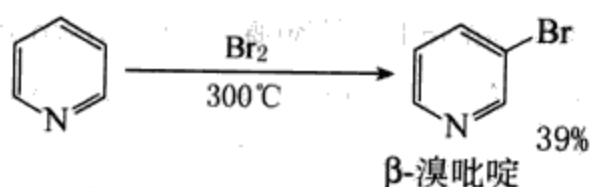


2. 碱性 吡啶氮上的孤对电子可以结合质子，具有碱性。吡啶是一个弱碱（ $pK_b=8.8$ ），碱性较苯胺强（ $pK_b=9.3$ ），比氨和脂肪胺弱，能与无机酸生成盐。



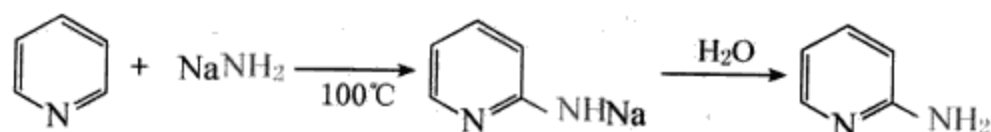
3. 亲电取代与亲核取代反应 吡啶环上由于氮原子的电负性大，使得环上碳原子的电子云密度较苯低，尤其与质子或 Lewis 酸结合后，使氮原子带正电荷时，环上碳原子的电子云密度更低。吡啶的亲电取代反应要比苯难得多，与硝基苯相似，亲电取代反应主要进入  $\beta$  位，而且一般产物的收率较低。例如：



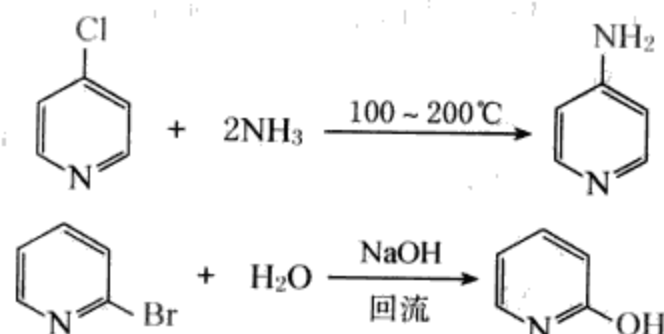


问题 14-1 吡啶的亲电取代反应为什么较难，且取代基主要进入 β 位？

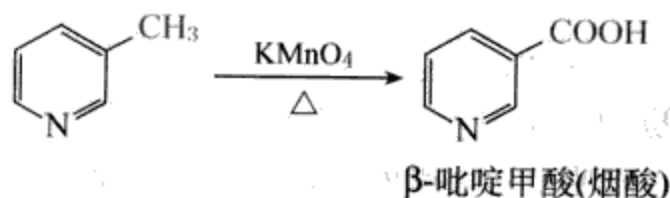
另一方面，吡啶环由于电子密度比苯环小，是一个“缺 π”电子体系，所以较易进行亲核取代反应，主要生成 α-位取代产物。例如：



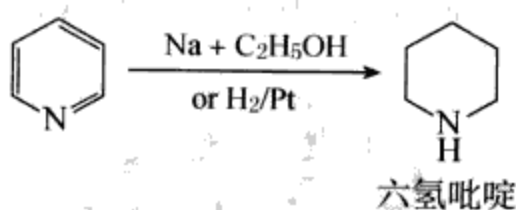
当 α-位上有易离去基团（如 Cl, Br）时，与较弱的亲核试剂（如 NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O 等）作用，就能发生亲核取代反应。例如：



4. 吡啶类化合物侧链氧化反应 吡啶环较稳定，一般不容易被氧化，当环上连有烷基侧链时，侧链可被氧化成羧基。例如：



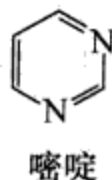
相反，吡啶较苯易被还原，用金属钠和乙醇或催化氢化，都可使吡啶还原成六氢吡啶。



六氢吡啶又称哌啶 ( $\text{pK}_b = 2.8$ )，它的性质与脂肪族仲胺相似，碱性较吡啶强  $10^6$  倍。能与水互溶，常用作溶剂及有机合成碱催化剂。

### (三) 嘧啶及其衍生物

嘧啶是含有两个氮原子的六元杂环，在较低温度时为无色固体（熔点  $22^\circ\text{C}$ ）。嘧啶易溶于水，具有弱碱性 ( $\text{pK}_b = 11.30$ )。

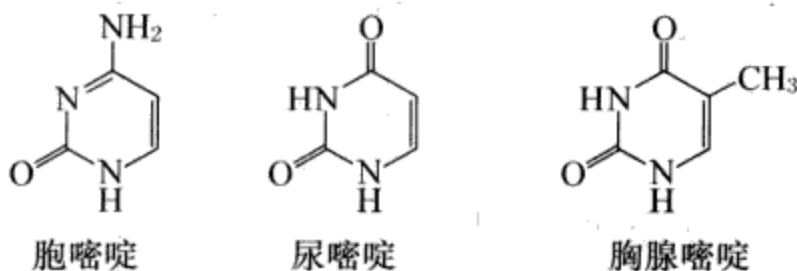


嘧啶的衍生物在自然界分布很广，维生素、生物碱、核酸及许多药物含有嘧啶结构。特别是氨基、羟基取代的嘧啶广泛存在于生物体中，在生物代谢中起着重要作用，如核酸

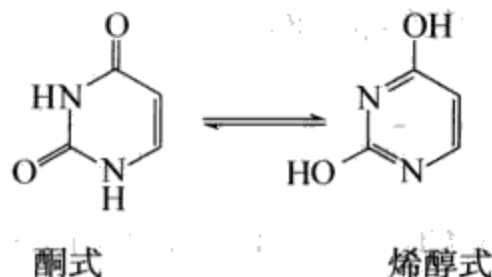




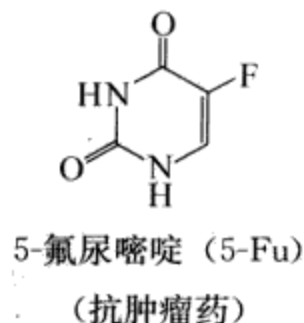
中有胞嘧啶 (cytosine)、尿嘧啶 (uracil) 和胸腺嘧啶 (thymine)。



这些嘧啶衍生物可以酮式和烯醇式互变异构存在, 例如尿嘧啶的互变异构如下:



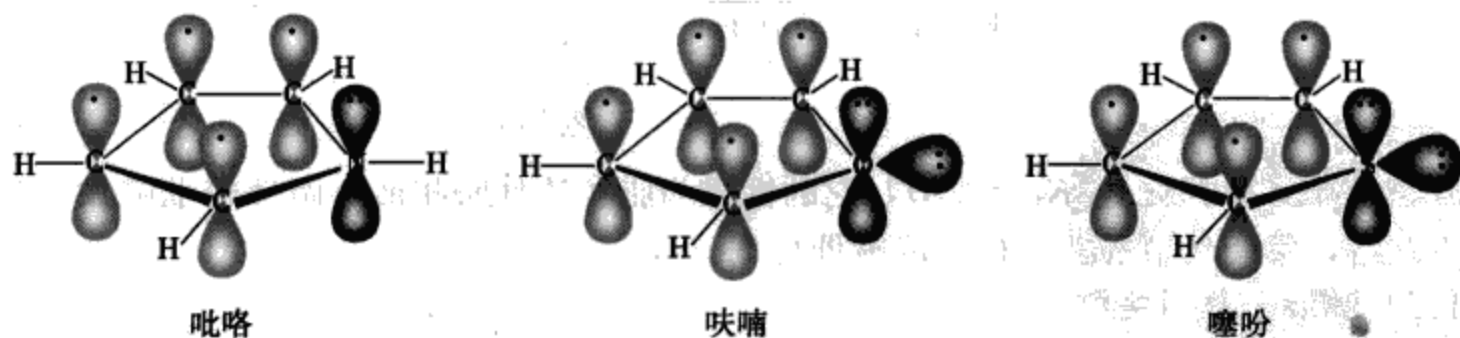
目前临床上使用的药物许多含嘧啶结构, 如某些磺胺药、抗肿瘤药。



### 三、芳香五元杂环

#### (一) 吡咯、呋喃和噻吩的结构

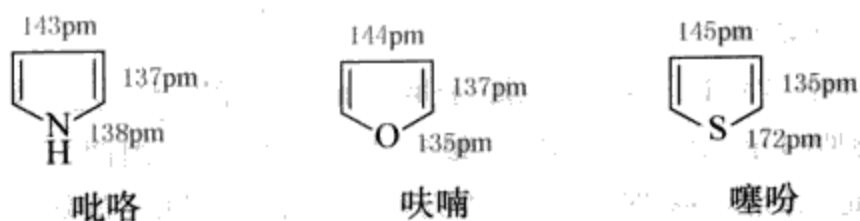
近代物理分析方法证明, 吡咯、呋喃和噻吩都是一个平面的五元环结构, 即成环的四个碳原子和一个杂原子都是  $sp^2$  杂化。每个碳原子的  $p$  轨道有一个电子, 杂原子  $p$  轨道上有两个电子,  $p$  轨道都垂直于  $sp^2$  杂化轨道所在的平面, 且互相侧面重叠, 形成一个闭合的  $\pi$  电子共轭体系,  $\pi$  电子数为六, 符合 Hückel 的  $4n+2$  规则, 具有芳香性, 如图 14-2 所示。



●图 14-2 吡咯、呋喃和噻吩的结构

吡咯、呋喃和噻吩是具有六个  $\pi$  电子的五元芳杂环, 也就是说 N、O、S 原子各向五元的闭合  $\pi$  电子共轭体系提供了 2 个电子。因此使其环上的电子云密度比苯环上的大, 因此它们都比苯活泼, 容易进行亲电取代反应。

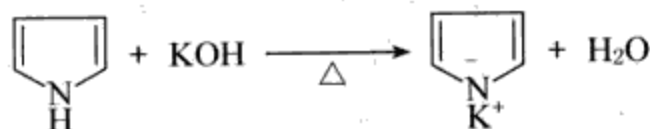
由于杂原子 (N、O、S) 的电负性比碳大, 导致吡咯、呋喃和噻吩杂环上的  $\pi$  电子云密度不像苯那样均匀, 这一点可从键长平均化程度的差异得到证实: 苯的碳碳键均为 139pm, 而吡咯、呋喃和噻吩的键长平均程度远不如苯。



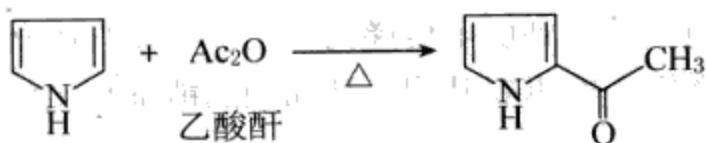
因此，吡咯、呋喃和噻吩与苯在芳香性上，既有共性，又有程度上的差别。

## (二) 吡咯、呋喃和噻吩的性质

1. 吡咯的酸碱性 吡咯氮上的孤对电子参与了环的共轭体系，使氮的电子云密度降低，故吡咯的碱性极弱 ( $\text{p}K_{\text{b}} = 13.6$ )，不能与酸形成稳定的盐。相反由于这种共轭作用，吡咯的 N—H 键极性增加，氢表现出很弱的酸性 ( $\text{p}K_{\text{a}} = 17.5$ )。吡咯与固体氢氧化钾共热生成其钾盐。

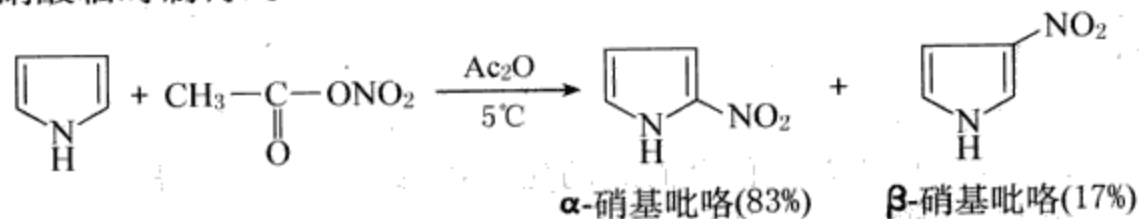


2. 亲电取代反应 亲电取代反应是吡咯、呋喃和噻吩的典型反应。由于它们环上的电子云密度比苯大，因此亲电取代反应比苯容易发生。亲电取代反应主要发生在  $\alpha$  位。



问题 14-2 为什么吡咯的亲电取代反应主要发生在  $\alpha$  位？

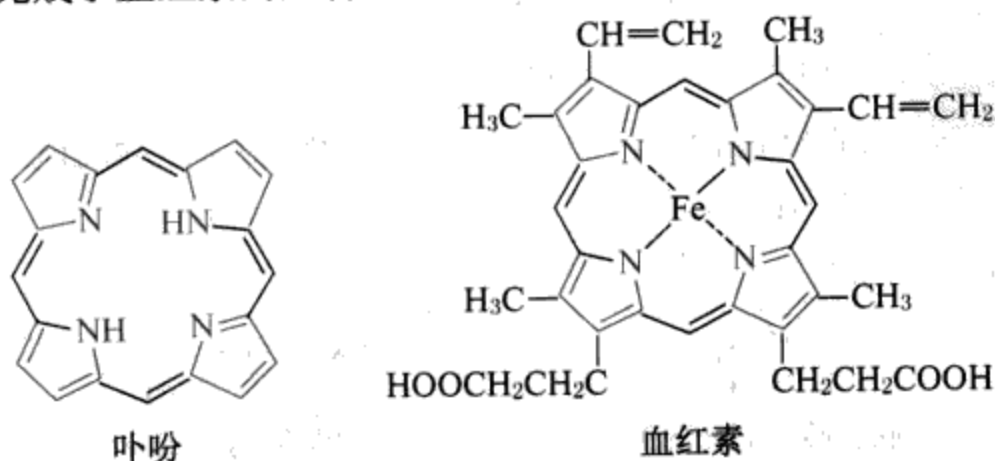
吡咯和呋喃遇强酸时，杂原子质子化，导致芳香大  $\pi$  键被破坏，所以硝化和磺化反应不能在强酸条件下进行，需选用较温和的非质子性试剂。例如吡咯硝化需用硝酸乙酰基酯（由乙酸酐加硝酸临时制得）。



## (三) 吡咯衍生物

吡咯衍生物在自然界分布很广，植物的叶绿素和动物的血红素都是吡咯衍生物。此外胆红素、维生素 B<sub>12</sub> 等天然物质中都含有吡咯环，它们都具有重要的生理活性。

血红素的骨架卟吩 (porphin) 由 4 个吡咯环通过 4 个次甲基在吡咯的  $\alpha$ -位相连而成的大环，成环的原子都在一个平面上，是一个交替相连而形成的共轭体系。血红素是卟吩以共价键及配位键与亚铁原子所形成的配合物，同时在吡咯环的  $\beta$  位还有不同的取代基，血红素与蛋白结合形成血红蛋白，存在人和动物的血红细胞中，它的功能是运输氧气。1929 年 Hans Fischer 完成了血红素的全合成。



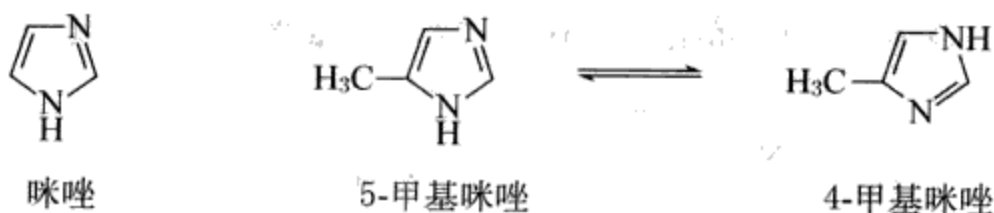


#### (四) 咪唑的结构与功能

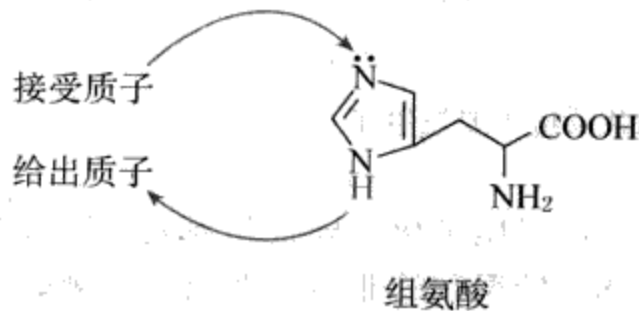
咪唑可以看作是吡咯 3 位的 CH 被氮原子取代而生成的杂环化合物。咪唑 1 位和 3 位的氮都是  $sp^2$  杂化, 但咪唑 1 位以一对  $p$  电子参与共轭 (与吡咯相似), 而咪唑 3 位氮以一个  $p$  电子参与共轭 (与吡啶相似), 咪唑  $\pi$  电子数为六, 符合 Hückel 规则, 咪唑有芳香性。

咪唑的碱性 ( $pK_b = 6.8$ ) 比吡咯 ( $pK_b = 13.6$ ) 强, 这是由于 3 位氮原子的孤对电子没有参加共轭体系, 因而较易与质子结合。其水溶性较吡咯大。

咪唑 1 位氮原子上的氢可以转移到另一个氮原子上, 因而存在着互变异构, 当环上有取代基时, 则咪唑互变异构很容易辨别, 例如甲基咪唑可发生下列互变异构。



咪唑环既是质子供体, 又是质子接受体, 在生物体内起着重要作用。在组氨酸分子中含有一个咪唑基, 它的  $pK_a$  值接近生理 pH (7.35)。它既是一个弱酸, 又是一个弱碱, 在给出质子的同时又能接受一个质子, 起到质子传递的作用。由于咪唑环的这种特殊性质, 在组氨酸中的咪唑环是构成酶活性中心的重要基团, 从而使酶能催化生物体内的酯和酰胺的水解。

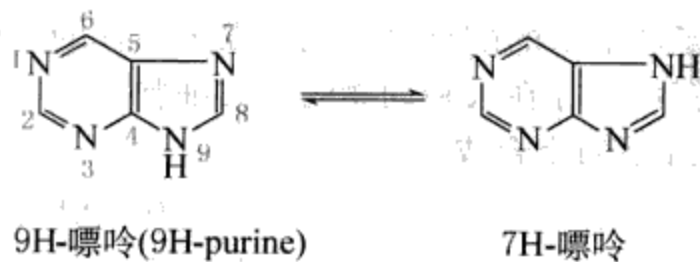


#### 四、稠杂环化合物

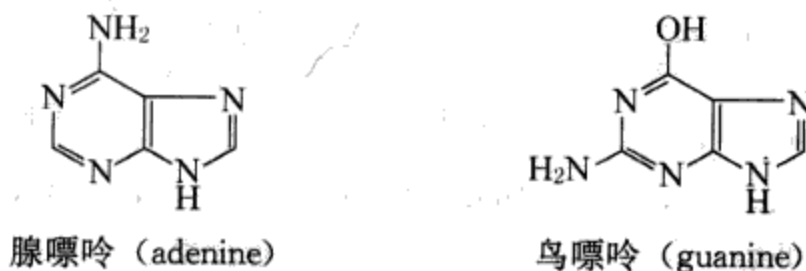
杂环与杂环稠合或苯环与杂环稠合而成的化合物总称为稠杂环化合物。常见的稠杂环化合物有嘌呤、吡咯、喹啉等。本节讨论嘌呤及其衍生物的主要性质。

嘌呤是由嘧啶环和咪唑环稠合而成, 它的多种衍生物在生物的生命发展过程中起着重要的作用。

嘌呤 (purine) 为白色固体, 熔点  $216 \sim 217^\circ\text{C}$ , 易溶于水, 水溶液呈中性。嘌呤可分别与酸或碱生成盐。嘌呤存在两个互变异构体, 在生物体内平衡偏向于 9H 形式。

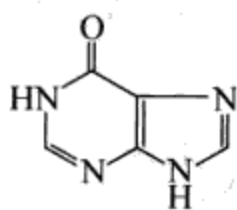


嘌呤衍生物广泛分布在动植物中, 如腺嘌呤、鸟嘌呤均为核酸的碱基。

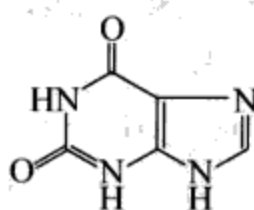




次黄嘌呤、黄嘌呤和尿酸是腺嘌呤与鸟嘌呤在体内的代谢产物，存在于动物肝脏、血和尿中。

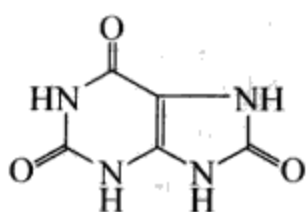


次黄嘌呤

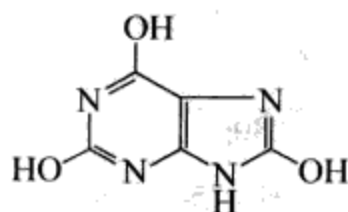


黄嘌呤

尿酸具有酮式和烯醇式两种互变异构体，在生理 pH 范围内以酮式结构为主。



尿酸(酮式)



尿酸(烯醇式)

尿酸是白色结晶，难溶于水，酸性很弱，可与强碱成盐。尿酸在体内以盐的形式存在，溶解度较大。人体内尿酸的来源有两种途径：一是内源性占 80%，它是由体内核酸经分解代谢形成；二是外源性占 20%，它来自于富含嘌呤或核蛋白的食物在体内的消化代谢。由尿排出，健康人每天的排泄量为 0.5~1g，但在嘌呤代谢紊乱时，血和尿中的尿酸含量会增加，严重时形成尿结石。血中尿酸含量过多时，可沉积在关节处，严重者导致痛风病。机体中若尿酸含量超标，应限制饮食中嘌呤和蛋白质的摄入，例如，禁食动物内脏、沙丁鱼及各种肉、禽制的肉汁、浓汤等富含嘌呤饮食，以减少外源性尿酸的来源。

### 自读材料

#### 磺胺类药物

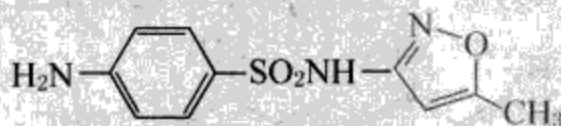
磺胺 (sulfanilamide SN) 是 1935 年问世的第一个治疗全身性细菌感染的特效药，它开创了化学治疗的新纪元。磺胺类药物 (sulfa drug) 的基本结构是对氨基苯磺酰胺，简称磺胺。结构如下：



在磺胺分子中，有磺酰胺基 ( $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ ) 和 4-位的氨基 ( $-\text{NH}_2$ ) 两个重要基团，这两个基团必须处在苯环的对位才具有抑菌作用。研究发现，当  $\text{N}^1$  上的氢原子被一些杂环基团取代后，将会使磺胺的抑菌作用不同程度地增强，而当  $\text{N}^1$  上的氢原子被其他基团取代后，其抑菌作用会降低甚至丧失。因此，大多数磺胺类药物是不同杂环取代了磺胺的  $\text{N}^1$  位上的一个 H 原子。例如：



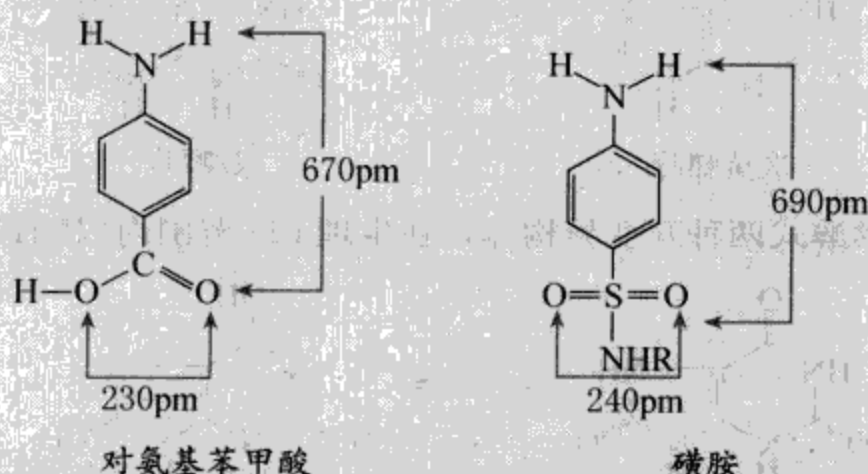
磺胺嘧啶



磺胺甲基异噁唑



磺胺类药物具有广谱抑菌作用，是因为磺胺类药物与细菌生长所必需的对氨基苯甲酸 (p-aminobenzoic acid, PABA) 的结构极为相似 (分子大小和电荷分布)，因此能产生竞争性拮抗作用，干扰细菌的酶系统对 PABA 的利用。



## 第二节 维生素

### 一、维生素的概念和分类

维生素 (vitamin)，是维持人体正常代谢机能不可缺少的微量有机化合物。维生素不是构成机体组织和细胞的成分，也不会产生能量，它的作用主要是调节物质代谢、促进生长发育和维持生理功能。大多数的维生素，机体不能合成或合成量不足，必须从食物中获得。维生素通常以维生素原 (维生素前体) 的形式存在于食物中。人体对维生素的需要量很小，日需要量常以毫克 (mg) 或微克 ( $\mu\text{g}$ ) 计，但如果机体长期缺乏某种维生素就会导致相应的维生素缺乏症。

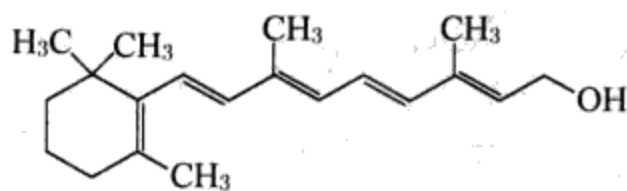
维生素按照在油脂中和水中的溶解性不同可以大致分为两类：脂溶性维生素和水溶性维生素，然后将功能相近的归为一族，如 A 族、B 族、C 族等。在一族里含有多种维生素时，再按其结构标上 1、2、3 等数字。脂溶性维生素包括维生素 A、维生素 D、维生素 E 和维生素 K。水溶性维生素包括维生素 B<sub>1</sub>、维生素 B<sub>2</sub>、烟酸和烟酰胺、维生素 B<sub>6</sub>、泛酸、生物素、叶酸、维生素 B<sub>12</sub>、维生素 C、维生素 P 等。

### 二、脂溶性维生素

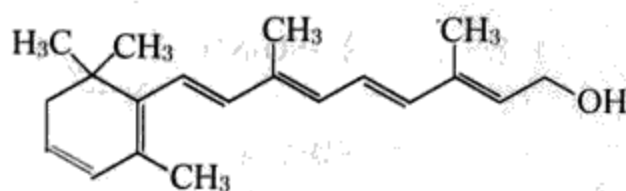
维生素 D 在甾族化合物一节介绍。这里只介绍维生素 A、维生素 E 和维生素 K。脂溶性维生素在体内的排泄较慢，摄入量过多会在体内蓄积而导致中毒。

#### (一) 维生素 A

维生素 A 分子中的双键为全反式构型。有维生素 A<sub>1</sub> (视黄醇, retinol) 和维生素 A<sub>2</sub> (脱氢视黄醇)。从化学结构上比较，维生素 A<sub>2</sub> 在环上比 A<sub>1</sub> 多一个双键，其生理活性仅为维生素 A<sub>1</sub> 的 40%。一般维生素 A 是指维生素 A<sub>1</sub>。



维生素 A<sub>1</sub>



维生素 A<sub>2</sub>



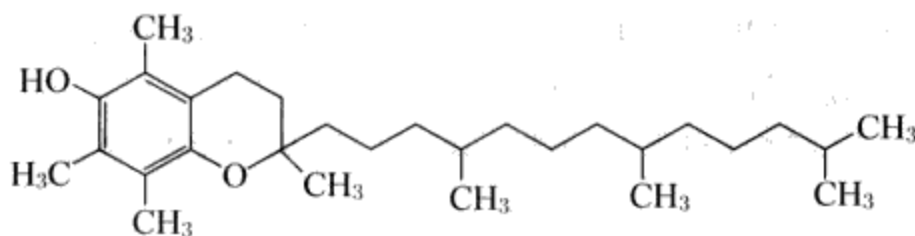


维生素 A 对人体有非常重要的生理作用，主要表现在：参与视色素的合成；维持黏膜及上皮组织细胞的正常功能；是重要的自由基清除剂；促进人体的生长、发育，提高机体免疫力。机体如果长期缺乏维生素 A，可引起夜盲、干眼病及角膜软化症。但若过量摄入维生素 A 会出现恶心、头痛、皮疹等中毒症状。

维生素 A 存在于动物性食品如肝、蛋、奶中，尤以海洋鱼类的鱼肝油中含有最为丰富。存在于植物性食品如胡萝卜、红辣椒、菠菜等有色蔬菜和动物性食品中的各种类胡萝卜素，在体内可部分地转化为维生素 A，其中最重要的为  $\beta$ -胡萝卜素 ( $\beta$ -carotene)。

## (二) 维生素 E

维生素 E 是与生殖功能有关的一类维生素，又称生育酚 (tocopherol)。天然存在的维生素 E 为几种生育酚的混合物，主要以  $\alpha$ -生育酚为主，且其生理活性也最高。 $\alpha$ -生育酚结构式如下：



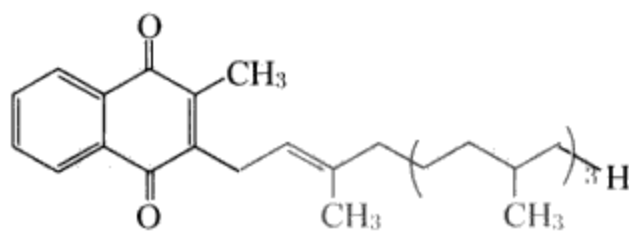
$\alpha$ -生育酚

维生素 E 遇光色泽变深，对氧敏感，易被氧化，故在体内可保护其他可被氧化的物质 (如不饱和脂肪酸，维生素 A)，是一种有效的天然抗氧化剂。维生素 E 对人体的生理功效主要表现在：参与多种酶催化作用，维持和促进生殖机能，提高机体免疫功能；具有抗氧化、抗衰老作用；降低血清胆固醇水平，防止动脉粥样硬化。因为不少食物中含维生素 E，故几乎没有发现维生素 E 缺乏引起的疾病。

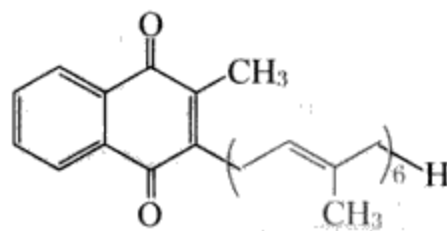
维生素 E 主要存在于植物油、麦胚、硬果、种子类、豆类及其他谷类中。肉、鱼类等动物食品、水果和蔬菜中含量少。

## (三) 维生素 K

维生素 K 是 2-甲基-1,4-萘醌的衍生物，这些衍生物的区别在于 3 位上取代基的不同。维生素 K 具有凝血功能，又称为凝血维生素，包括维生素 K<sub>1</sub>、维生素 K<sub>2</sub>、维生素 K<sub>3</sub> 和维生素 K<sub>4</sub>。



维生素 K<sub>1</sub>



维生素 K<sub>2</sub>

维生素 K 的生理功能主要是加速血液凝固，促进肝脏合成凝血酶原所必需的因子。维生素 K 缺乏会引起凝血功能障碍，出现全身多部位出血，甚至颅内出血、死亡。新生儿的维生素 K 往往呈现不足。婴儿维生素 K 缺乏是儿童死于颅内出血主要原因之一。健康成人一般不会出现原发性维生素 K 缺乏。

维生素 K 主要存在于菠菜、卷心菜等深绿色蔬菜中，动物的肉、蛋、奶以及富含乳酸菌的食品中含量也较丰富。

## 三、水溶性维生素

水溶性维生素包括 B 族维生素和维生素 C、维生素 P 等。B 族维生素包括维生素 B<sub>1</sub>、

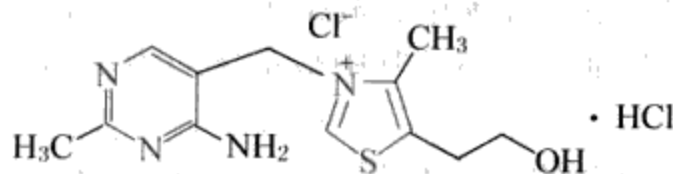




维生素 B<sub>2</sub>、烟酸和烟酰胺、泛酸、维生素 B<sub>6</sub>、生物素、叶酸和维生素 B<sub>12</sub> 等。

### (一) 维生素 B<sub>1</sub>

维生素 B<sub>1</sub> 又称硫胺素 (thiamine)。从结构上看, 它含有一个嘧啶环, 并通过一个亚甲基和一个噻唑环相连。它是构成辅酶硫胺素焦磷酸酯 (thiamine pyrophosphate, TPP) 的结构成分之一 (见第十九章)。



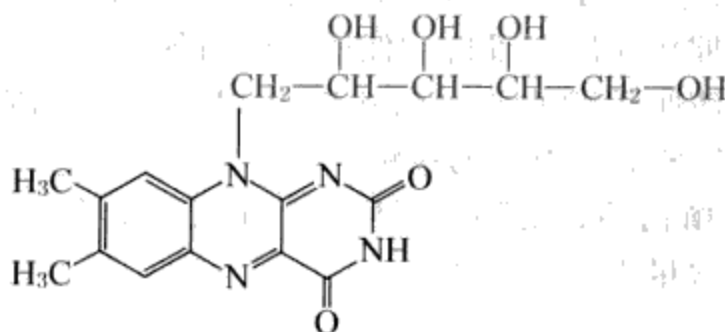
盐酸硫胺素 (B<sub>1</sub>)

维生素 B<sub>1</sub> 的生理功能体现在: 参与糖的代谢; 促进能量代谢; 维持神经与消化系统的正常功能。维生素 B<sub>1</sub> 长期摄入不足会出现周围神经炎、浮肿、心肌变性等。还会引起情绪急躁、精神惶恐、健忘等。

含维生素 B<sub>1</sub> 丰富的食物有谷类、豆类、酵母、干果、动物内脏、蛋类、瘦肉、乳类、蔬菜和水果等。

### (二) 维生素 B<sub>2</sub>

维生素 B<sub>2</sub> 又称核黄素 (riboflavin), 为含有核糖醇侧链的异咯嗪 (或苯并蝶啶) 衍生物。



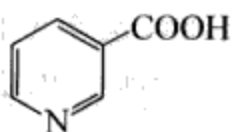
维生素 B<sub>2</sub>

维生素 B<sub>2</sub> 在生物体内氧化还原过程中起传递氢的作用, 能广泛参与体内各种氧化还原反应。因此维生素 B<sub>2</sub> 能促进糖、脂肪和蛋白质的代谢, 对维持皮肤、黏膜、视觉的正常机能均有一定的作用。维生素 B<sub>2</sub> 缺乏时, 主要表现为口角炎、舌炎、口腔炎、眼结膜炎、脂溢性皮炎和视觉模糊等症状。

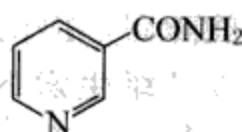
核黄素含量较高的食物有奶类及其制品、动物肝肾、蛋黄、鱼、胡萝卜、香菇、紫菜、芹菜、柑、橘等。

### (三) 烟酸和烟酰胺

烟酸和烟酰胺又称为维生素 PP (即预防癞皮病因子), 抗糙皮病维生素。



烟酸



烟酰胺

烟酰胺是构成辅酶 I (NAD) 和辅酶 II (NADP) 的成分, 它们都是脱氢酶的辅酶 (见第十九章)。在体内参与葡萄糖的降解、脂类代谢、丙酮酸代谢、戊糖合成以及高能磷酸键的形成等。烟酸缺乏会患癞皮病, 表现为皮炎、腹泻和痴呆。但大剂量的烟酸对人体有一定的伤害, 可引起糖尿病、肝损害以及消化性溃疡等。

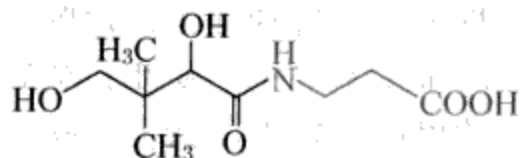
富含烟酸的食物有动物肝脏与肾脏、瘦肉、鱼、卵、麦制品、花生、梨、枣、无花



果等。

#### (四) 泛酸

泛酸 (pantothenic acid) 由  $\beta$ -丙氨酸与 2,4-二羟基-3,3-二甲基丁酸结合而成。



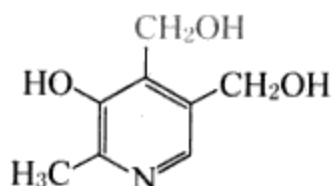
泛酸

泛酸是辅酶 A 的组成部分 (见第十九章)。人体中各种氨基酸、脂肪、糖等代谢转化中产生的乙酸都是通过乙酰辅酶 A 进入代谢过程, 并得以氧化分解。泛酸轻度缺乏可致疲乏、食欲差、消化不良、易感染等症状, 重度缺乏则会引起肌肉协调性差、肌肉痉挛、胃肠痉挛、脚部灼痛感。

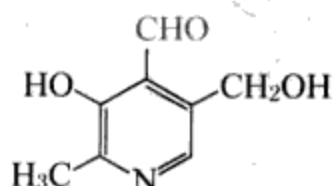
泛酸广泛分布于肉类、动物肾脏与心脏、谷类、麦芽与麸子、绿叶蔬菜、啤酒酵母、坚果、糖蜜等食物中。

#### (五) 维生素 B<sub>6</sub>

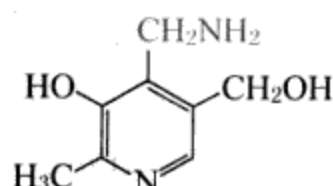
维生素 B<sub>6</sub> 又称抗皮炎维生素, 是吡啶的衍生物, 包括吡哆醇、吡哆醛和吡哆胺。



吡哆醇



吡哆醛



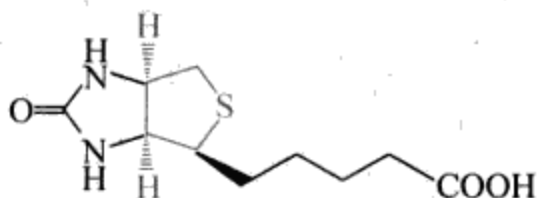
吡哆胺

维生素 B<sub>6</sub> 与氨基酸代谢密切相关, 作为辅酶参与氨基酸的转氨基、脱羧和消旋等反应。缺乏维生素 B<sub>6</sub> 可表现为呕吐、中枢神经兴奋等症状。

维生素 B<sub>6</sub> 广泛分布在牛乳、肉、肝、蛋黄、谷物和蔬菜等许多食物中。人体肠道菌群可大量合成维生素 B<sub>6</sub>。

#### (六) 生物素

生物素 (biotin) 分子中包括氢化噻吩并咪唑啉酮和戊酸。



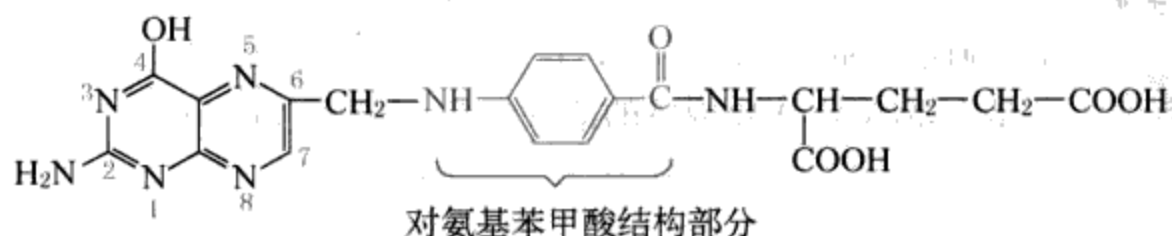
生物素

生物素是许多羧化酶的辅基, 是脂肪和蛋白质正常代谢不可缺少的物质。动物缺乏生物素时, 发育缓慢、皮肤损伤、体内蛋白质和脂肪代谢紊乱。

生物素广泛分布在牛奶、水果、啤酒酵母、牛肝、蛋黄、动物肾脏、糙米等食物中。人体肠道细菌能合成生物素供人体需要。

#### (七) 叶酸

叶酸 (folic acid) 因在植物绿叶中含量丰富而得名。它是由 6-甲基-2-氨基-4-羟基蝶啶、对氨基苯甲酸和谷氨酸三部分构成。



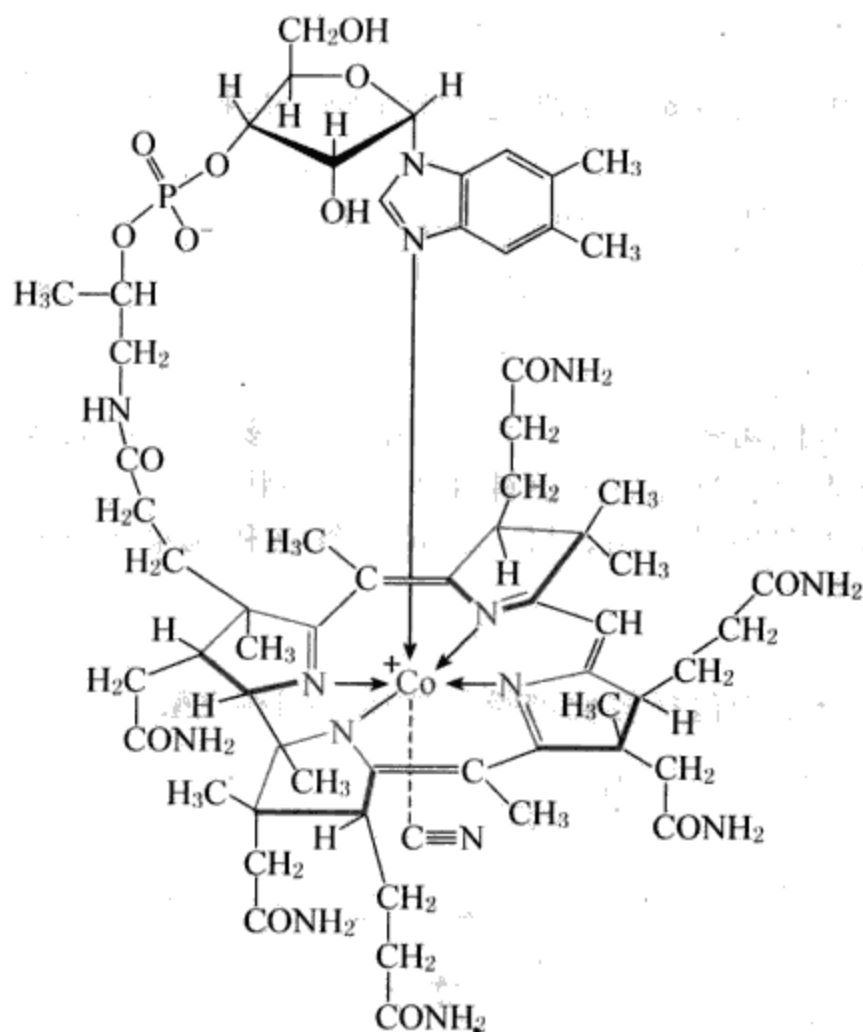


叶酸是蛋白质和核酸合成的必需因子，在细胞分裂和繁殖中起重要作用。叶酸参与血红蛋白结构中卟啉基的形成、红细胞和白细胞的快速增生、体内多种氨基酸的转化、大脑中长链脂肪酸（如 DHA）的代谢、肌酸和肾上腺素的合成、胆碱的合成等。一般食物中虽然叶酸含量很丰富，但烹饪过程过长，特别是将食物置于水中烹煮过久，能将大部分叶酸破坏，因此叶酸是最容易缺乏的维生素之一。婴儿、孕妇缺乏叶酸会引起贫血。孕妇在怀孕早期如缺乏叶酸，婴儿畸形的可能性较大。膳食中缺乏叶酸易引起动脉硬化、诱发结肠癌和乳腺癌等。

叶酸在许多食物中都存在，绿色蔬菜中尤为丰富，动物的肝、肾中含量也很多。在谷物、肉类、蛋类中含量少些。人类肠道微生物可合成部分叶酸。

#### (八) 维生素 B<sub>12</sub>

维生素 B<sub>12</sub> 结构复杂，含有类似于卟吩的环系，但其中两个吡咯环之间少了一个次甲基。由于分子中含有钴元素，因此维生素 B<sub>12</sub> 又称为钴胺素。它是唯一含有金属元素的维生素。

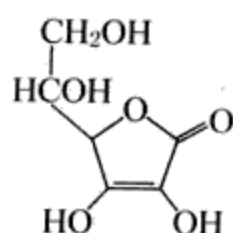


维生素 B<sub>12</sub> 可促进红细胞的发育和成熟，使肌体造血机能处于正常状态，预防恶性贫血；促进糖、脂肪和蛋白质代谢及促进蛋白质、核酸的生物合成。维生素 B<sub>12</sub> 严重缺乏会导致恶性贫血及精神抑郁、记忆力下降等神经系统疾病。但人一般不会缺乏维生素 B<sub>12</sub>。

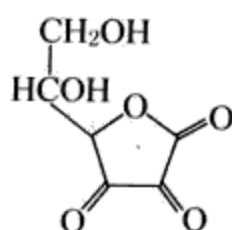
人类维生素 B<sub>12</sub> 的来源主要是动物性食品（如内脏、肉类、贝壳类、蛋类、牛奶及奶制品）。维生素 B<sub>12</sub> 也可由多种微生物合成，但在植物中含量极少。

#### (九) 维生素 C

维生素 C 又名抗坏血酸（ascorbic acid），它是含有烯二醇结构的糖酸内酯。天然的有生理活性的维生素 C 是 L-构型，D-异构体的活性仅为 L-异构体的 10%。



L-抗坏血酸

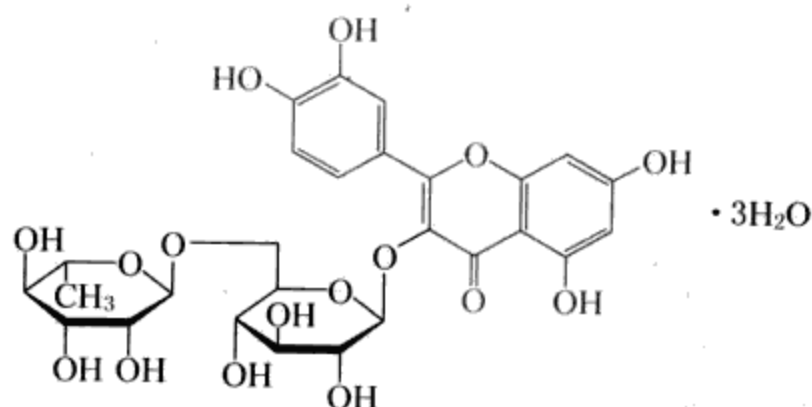


L-去氢抗坏血酸

维生素 C 中两个烯醇式羟基极易被氧化，产物是去氢抗坏血酸。维生素 C 和维生素 E 一样是很好的天然抗氧化剂。维生素 C 可阻止生物体内有自由基引起的氧化反应。维生素 C 可防治坏血病，保护牙齿、骨骼，增加血管壁弹性。维生素 C 是最容易缺乏的维生素之一。缺乏维生素 C 有可能导致患坏血病，表现为疲劳、倦怠、容易感冒。典型症状是牙龈出血、牙床溃烂、牙齿松动，毛细血管脆性增加。维生素 C 主要存在于新鲜水果和蔬菜中。

### (十) 维生素 P

维生素 P，也叫芦丁 (rutin)，又称通透性维生素 (P 代表 permeability)。最初由柠檬中分离出来，由芸香糖和黄酮两部分构成。



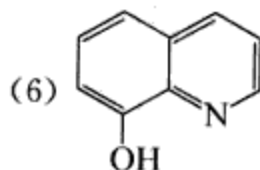
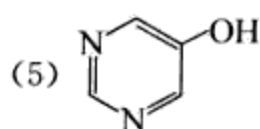
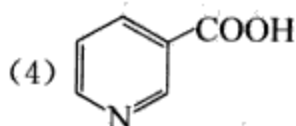
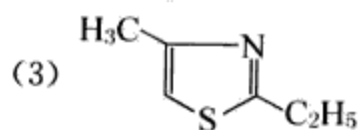
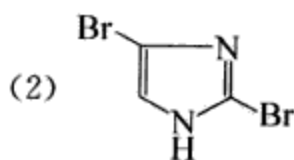
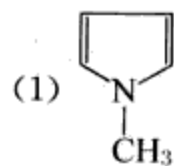
芦丁

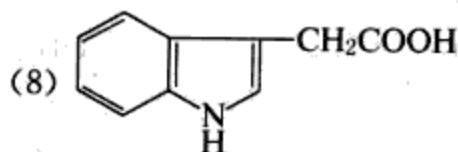
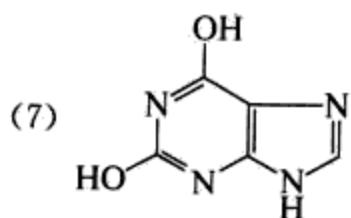
维生素 P 的主要功能是保持血管壁强度；调整毛细血管的吸收能力；增强人体细胞的黏附力；增强维生素 C 的活性。

富含维生素 P 的食物有柑橘类（柠檬、橙、葡萄柚）、杏、荞麦粉、黑莓、樱桃等。

## 习 题

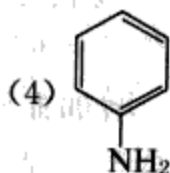
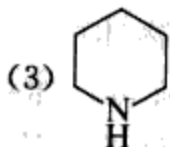
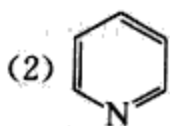
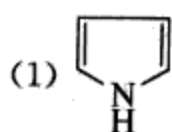
### 14-3 命名下列化合物。



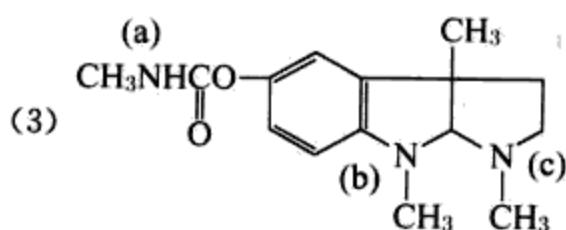
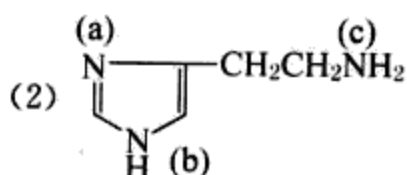
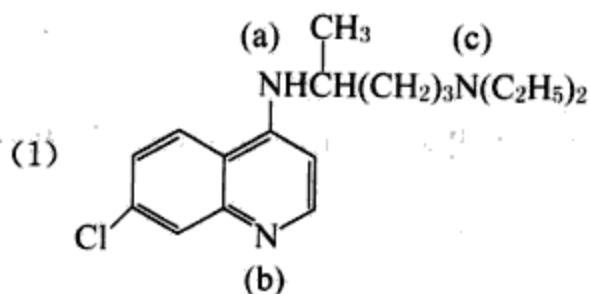


14-4 什么是维生素？维生素是如何分类的？

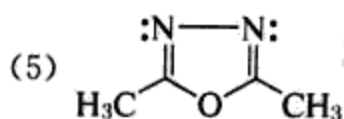
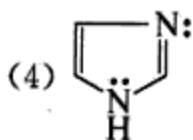
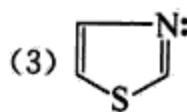
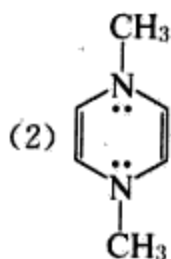
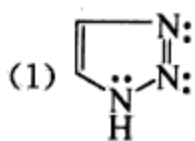
14-5 将下列化合物按碱性由强到弱排列顺序。



14-6 比较下列各化合物中不同氮原子的碱性强弱。

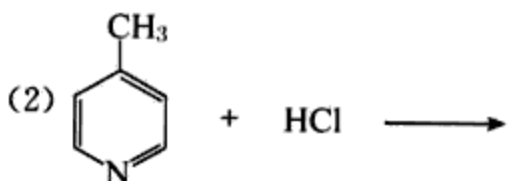
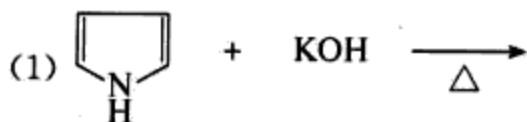


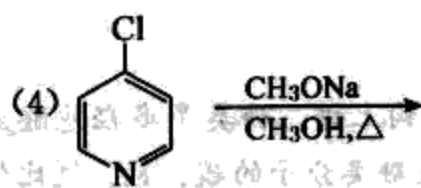
14-7 下列各杂环化合物哪些具有芳香性？在具有芳香性的杂环化合物中，指出参与共轭体系的孤对电子。



14-8 试比较吡咯、吡啶、苯的亲电取代反应活性大小。

14-9 写出下列反应的主要产物的结构。





(罗美明)

[illegible][illegible]

陈惠猷于1984年11月逝世

[illegible]



## 第十五章 糖 类

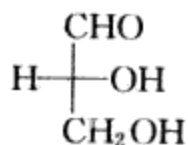
糖类 (saccharide) 又称碳水化合物 (carbohydrates), 从化学结构上讲, 糖类是多羟基醛或多羟基酮, 或能水解产生多羟基醛或酮的化合物。由于早期发现组成糖类分子的碳、氢、氧比例为  $C_n(H_2O)_m$  ( $n$  代表碳原子数;  $m$  代表水分子数), 其中 H 与 O 的比例与水分子相同, 因此被称为碳水化合物。随着糖类化合物数目的剧增, 现在有不少糖类化合物不符合此经验化学式。因此称糖类化合物为碳水化合物并不恰当, 只是沿用已久, 至今仍在使用。

糖类物质是人类食物的主要成分, 提供能量是糖类化合物的最主要的生理功能。从 20 世纪 80 年代开始, 糖脂和糖蛋白的研究进展迅速, 科学家们不断地从分子水平上揭示糖类的结构与功能的关系以及在生命活动中的作用。从而认识到糖不仅是动、植物的结构组分, 而且是重要的信息物质, 在生命过程中发挥着重要的生理功能。

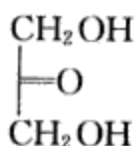
根据糖类化合物的水解情况, 可将其分为四类, 即单糖、双糖、寡糖和多糖。单糖 (monosaccharides) 是不能被水解成更小分子的糖。如葡萄糖、果糖、核糖等。水解后能产生两分子单糖者称为双糖 (disaccharide), 如蔗糖、麦芽糖。水解后产生三个到十个单糖的称为寡糖 (oligosaccharide) 或称低聚糖。完全水解后产生十个以上单糖的称为多糖 (polysaccharide), 如淀粉、糖原和纤维素等。

### 第一节 单 糖

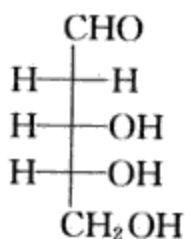
从结构上, 单糖可分为醛糖 (aldoses) 和酮糖 (ketose)。根据分子中所含碳原子数目又可分为三碳 (丙)、四碳 (丁)、五碳 (戊) 和六碳 (己) 糖。最简单的醛糖是甘油醛 (glyceraldehyde), 酮糖是 1,3-二羟基丙酮。自然界最广泛存在的葡萄糖是己醛糖。果糖在蜂蜜中含量最高其为己酮糖。在生物体内以戊糖和己糖最为常见。有些糖的羟基可被氢原子或氨基取代, 它们分别被称为去氧糖和氨基糖。例如 2-去氧核糖, 2-氨基葡萄糖。



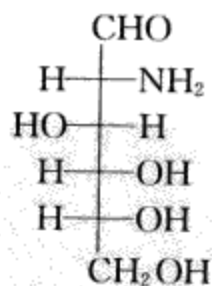
甘油醛



1,2-二羟基丙酮



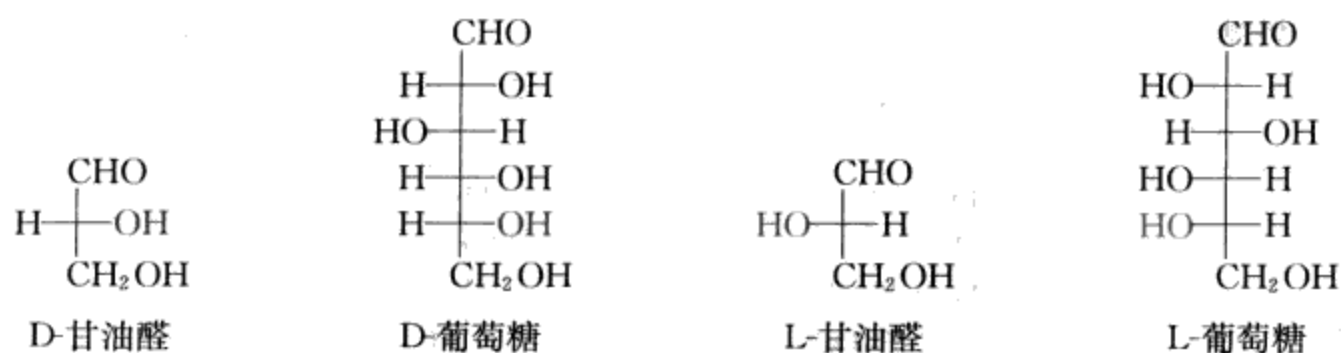
2-去氧核糖



2-氨基葡萄糖

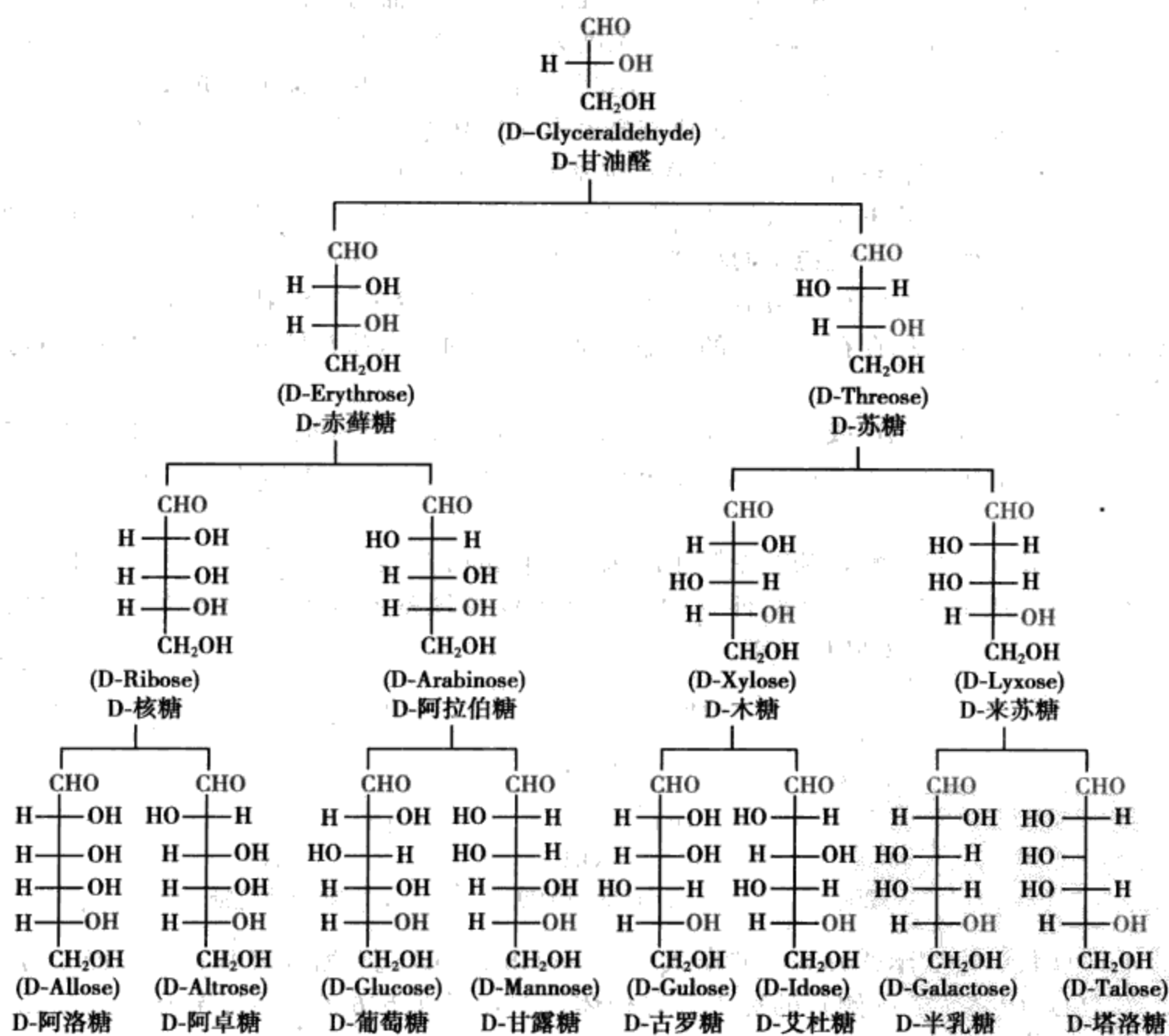
#### 一、单糖的构型和开链结构

单糖可用 R、S 构型标记法, 但目前人们仍习惯用 D/L 构型标记法。即用 Fisher 投影式表示单糖的结构, 竖线表示碳链, 羰基具有最小编号; 将编号最大的手性碳 (即离羰基最远的一个手性碳) 的构型与 D-甘油醛相比较, 构型相同的为 D-构型糖, 反之为 L-构型糖。对于其他单糖的构型也都是以甘油醛作为标准而定的。例如:



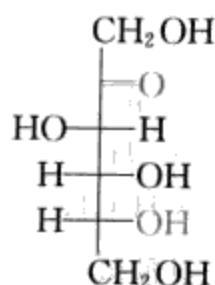
单糖绝大多数具有旋光性，含三个手性碳的戊醛糖应有 8 个对映异物体，含 4 个手性碳的己醛糖有 16 个对映异构体。酮糖中，由于比相应的醛糖少一个手性碳原子，因此异构体数目也相应减少，如己酮糖（果糖）有 8 个对映异构体。

单糖的名称常根据其来源采用俗名。含有 3C~6C 的各种 D-醛糖（图 15-1）多数存在于自然界，如 D-葡萄糖广泛存在于生物细胞和体液里。半乳糖存在于乳汁。D-核糖为核酸的组成部分，广泛存在于细胞中。少数 D-醛糖是人工合成的。

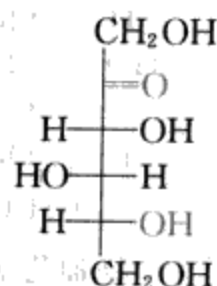




糖和 D-山梨糖等。



D-果糖



D-山梨糖

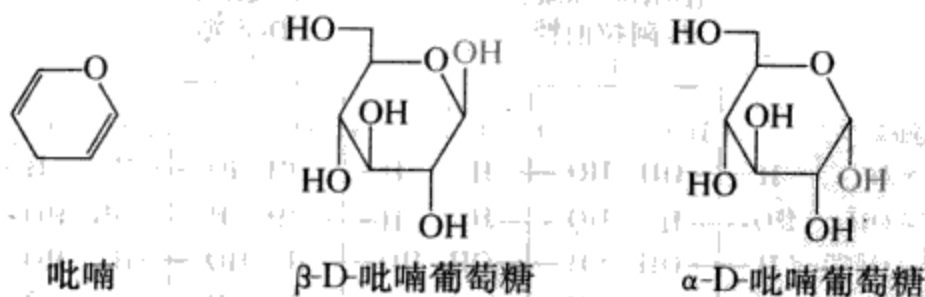
## 二、单糖的变旋光现象和环状结构

单糖的开链结构表明，分子中都含有羰基。但人们发现这种开链结构与某些实验事实不相符。例如，D-(+)-葡萄糖：①一般醛应在干燥 HCl 存在下与两分子甲醇反应生成缩醛，但葡萄糖只与一分子甲醇反应生成稳定化合物；②D-葡萄糖在不同条件下可得两种结晶，从冷乙醇中可得熔点为  $146^\circ\text{C}$ 、比旋光度为  $+112^\circ$  的晶体，而从热吡啶中可得熔点为  $150^\circ\text{C}$ 、比旋光度为  $+18.7^\circ$  的结晶；③上述两种晶体的糖溶于水后比旋光度都会发生变化并都在  $+52.5^\circ$  时保持恒定不变，这种比旋光度发生变化的现象称为变旋光现象 (mutarotation)；④固态葡萄糖在红外光谱中不显示羰基的伸缩振动峰。

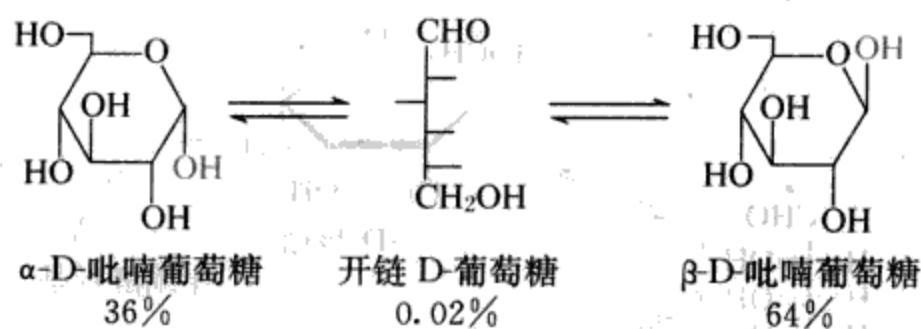
为了解释上述实验事实，人们从醇与醛可以形成半缩醛和  $\delta$ -羟基醛 (酮) 易自发地发生分子内的亲核加成，生成稳定的环状半缩醛的反应 (见第九章) 得到启示，葡萄糖分子内具有醛基和醇羟基，它们相互作用生成环状半缩醛。后来的 X-射线衍射结果也证实了单糖主要是以环状结构存在。一般的半缩醛是不稳定的，但葡萄糖的环状半缩醛结构是稳定的。

葡萄糖通常以六元环或五元环形式存在，当以六元环存在时，与杂环化合物吡喃相似，故称为吡喃糖 (pyranose)。若以五元环存在时，与杂环呋喃相似，故称为呋喃糖 (furanose)。

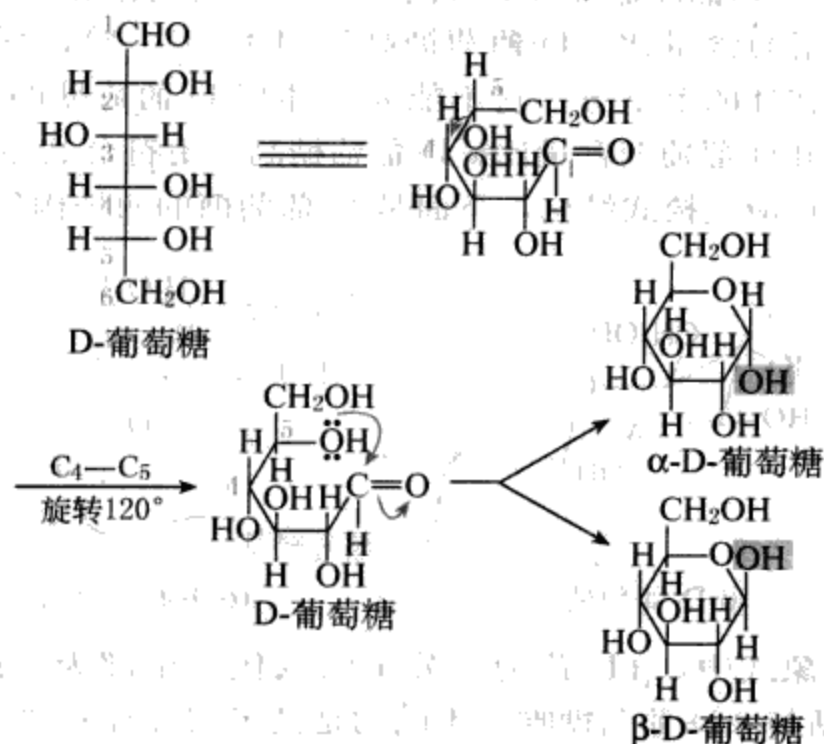
由于形成环状半缩醛，葡萄糖分子原来非手性的醛基碳原子变成了手性碳，因此形成两种不同的环状半缩醛- $\alpha$ 、 $\beta$  两种异构体，这种仅仅端基不同的异构体称为端基异构体 (anomers)，也属于非对映体关系。



上述环状结构表示式称为哈武斯式 (Haworth form)。半缩醛羟基在环平面上方 (总是与 C<sub>5</sub> 位羟甲基位于同侧) 的称为  $\beta$ -异构体，在环平面下方的称为  $\alpha$ -异构体。从乙醇中结晶 D-葡萄糖可得  $\alpha$ -D-葡萄糖，比旋光度 (specific rotation) 为  $+112^\circ$ ，从吡啶中结晶可得  $\beta$ -D-葡萄糖，比旋光度为  $+18.7^\circ$ 。当把这两种异构体分别溶于水中，它们可通过开链结构相互转化，最终达到平衡，平衡混合物中  $\beta$ -异构体占 64%， $\alpha$ -异构体占 36%，开链结构占 0.02%，混合物的比旋光度为  $+52.5^\circ$ 。D-葡萄糖发生变旋现象的内在原因，就是这两种端基异构体与开链结构之间处于动态平衡。由于开链结构含量极低，因此没有明显的羰基特征光谱。

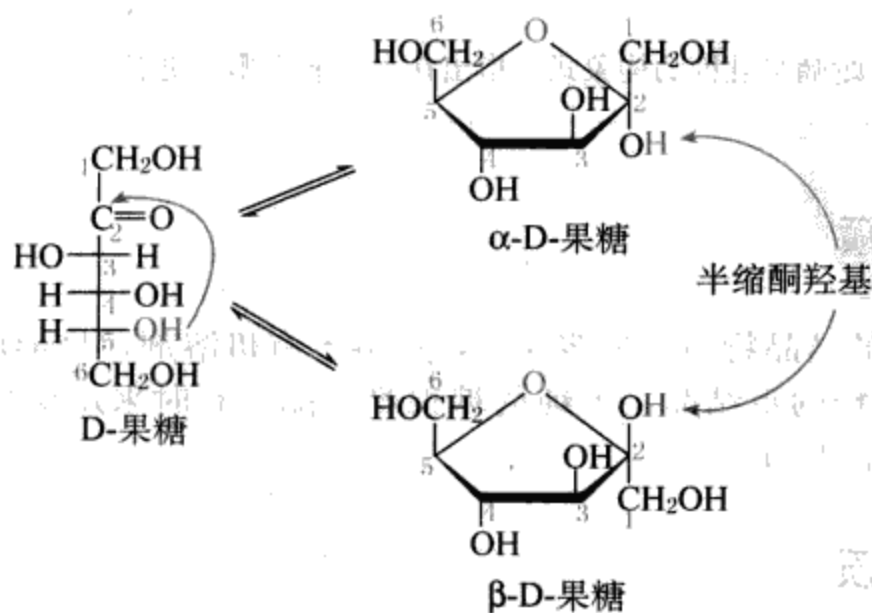


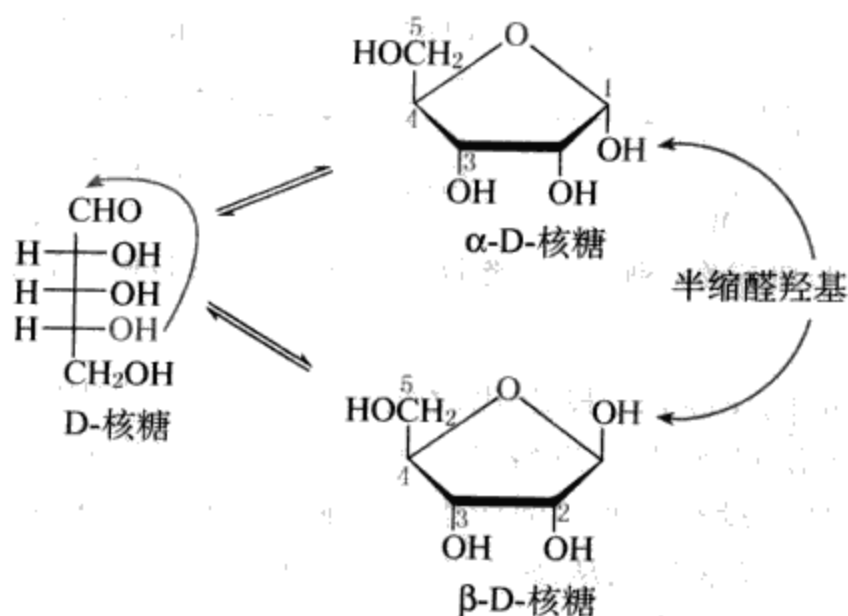
如何从己醛糖直链的 Fischer 投影式改变成 Haworth 式呢？以 D-葡萄糖为例说明 Haworth 式写法。为了使  $C_5$  羟基靠近醛基，可使  $C_4-C_5$  间的单键旋转  $120^\circ$ ，此过程没有任何键断裂，因此  $C_5$  构型没有改变，但产生了有利于成环的羟基取向，使  $C_5$  羟基有利于向  $C_1$  羰基进攻，最后  $C_5$  羟基分别从羰基平面两侧进攻羰基碳，得到两个端基异构体- $\alpha$ -D-吡喃葡萄糖和  $\beta$ -D-吡喃葡萄糖。



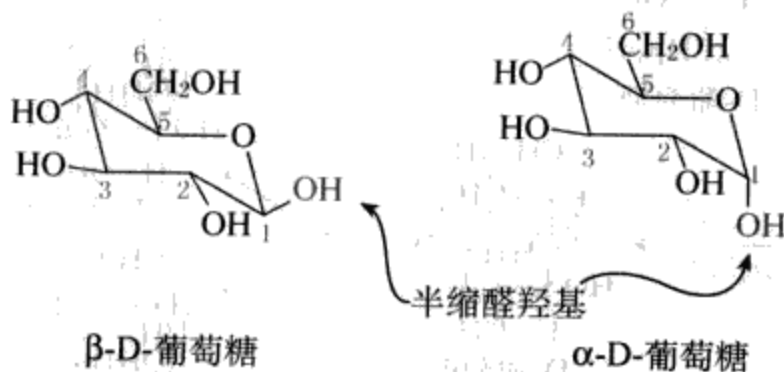
从上述 Fischer 投影式转变为 Haworth 式可以看出，凡在 Fischer 式中处于右侧的羟基（指连在手性碳上的羟基）应在 Haworth 式环平面的下边，处于左边的羟基在环平面的上边。端基— $CH_2OH$  也在 Haworth 式环平面上边，表示 D-构型。

许多单糖都具有环状结构。例如：D-呋喃果糖和 D-呋喃核糖。





$\alpha$ -D-吡喃葡萄糖和  $\beta$ -D-吡喃葡萄糖也可简称为  $\alpha$ -D-葡萄糖和  $\beta$ -D-葡萄糖。在 D-葡萄糖水溶液中， $\beta$ -D-葡萄糖的含量比  $\alpha$ -D-葡萄糖高 (64 : 36)。哈武斯式是将环视为平面，原子和原子团垂直排布在环的上下方，它不能完全体现 D-葡萄糖的立体结构，也就不能说明为什么在水溶液中  $\beta$ -D-葡萄糖含量比  $\alpha$ -D-葡萄糖高。更符合实际情况的是吡喃糖与环己烷类似，稳定的六元环应是椅式结构，下面是 D-葡萄糖的两种构象式：



D-葡萄糖的两种构象式中， $\beta$ -D-葡萄糖分子的取代基全部为 e 键（包括半缩醛羟基 OH 在内）； $\alpha$ -D-葡萄糖与  $\beta$ -D-葡萄糖唯一不同的是其半缩醛羟基“—OH”处于 a 键。显然  $\beta$ -D-葡萄糖比  $\alpha$ -D-葡萄糖更稳定， $\beta$ -D-葡萄糖为优势构象。因此，D-葡萄糖在水溶液的动态平衡中， $\beta$ -异构体的含量要高于  $\alpha$ -异构体。

一般书写 D-葡萄糖或其吡喃糖的构象式时，六元环上的氧原子“O”要写在“椅腿”上（即上述 D-葡萄糖的构象式形式），这种结构形式，环上的取代基除半缩醛羟基外，均处在 e 键，相对稳定）。

问题 15-2 写出  $\alpha$  和  $\beta$ -D-吡喃半乳糖的构象式。指出在水溶液中哪种更稳定。

### 三、单糖的物理性质

单糖是具有甜味的结晶物质，易溶于水，难溶于有机溶剂，易形成过饱和溶液-糖浆。水-醇混合溶剂常用于糖的重结晶，不纯的糖很难结晶，有时采用层析方法分离纯化。一些单糖的物理常数见表 15-1。

### 四、单糖的化学性质

单糖分子中含有羰基和多个羟基，因此，既具有一般醛酮和醇的性质，如醛酮的羰基



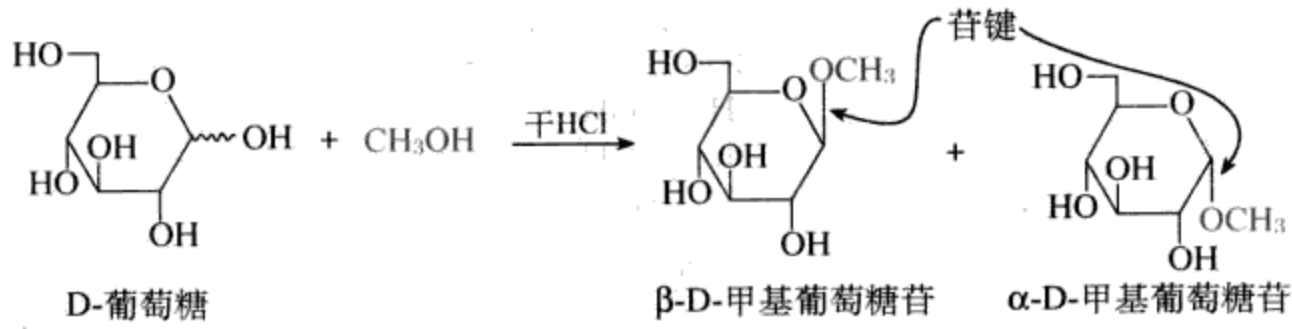
可发生还原反应，醇羟基可发生酯化反应等。又具有不同功能基之间的相互影响，导致产生的特殊性质。这儿主要讲述单糖的一些特殊性质。

表 15-1 一些单糖的物理常数

名称	熔点 (°C)	比旋光度
D-核糖	87	- 23.7°
D-2-去氧核糖	90	- 59°
D-葡萄糖	146	+ 52.7°
D-果糖	104	- 92.4°
D-半乳糖	167	+ 80.2°
D-甘露糖	132	+ 14.6°

(一) 成苷反应

在无水酸（通常使用干燥 HCl）催化下，单糖的半缩醛羟基与含羟基的化合物（如醇、酚等）作用，可脱去一分子水，生成糖苷（glycoside）。此反应称为成苷反应。例如：



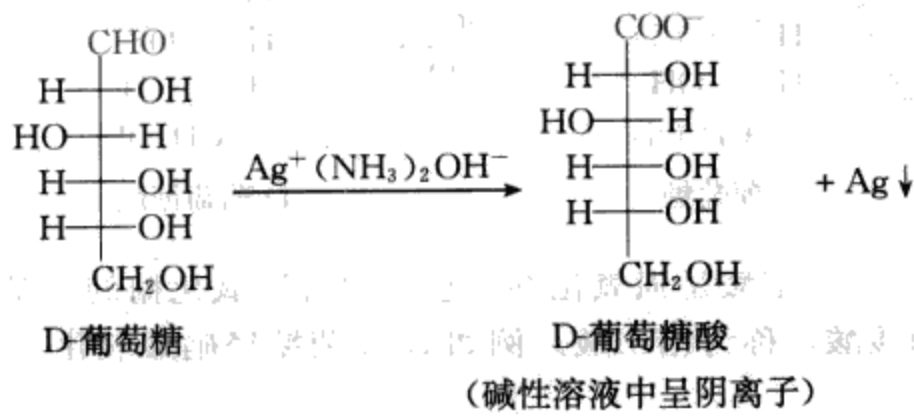
糖苷是由糖和非糖两部分组成。上述糖苷是由 D-葡萄糖和甲醇通过氧苷键结合成苷。糖苷分子中无半缩醛羟基，不能通过互变异构转化成开链结构，故无变旋光现象。与其他缩醛一样，糖苷键在碱性条件下稳定，在酸作用下很易水解，生成原来的糖和非糖部分。

有些酶对糖苷水解有专一性，例如杏仁酶专一性的水解 β-糖苷，而麦芽糖酶只水解 α-糖苷。糖苷广泛分布于自然界中，很多具有生物活性。糖苷与酶作用时常常是分子识别的部位。

问题 15-3 糖苷本身无变旋光现象，但在酸性水溶液中却有变旋光现象，为什么？

(二) 氧化反应

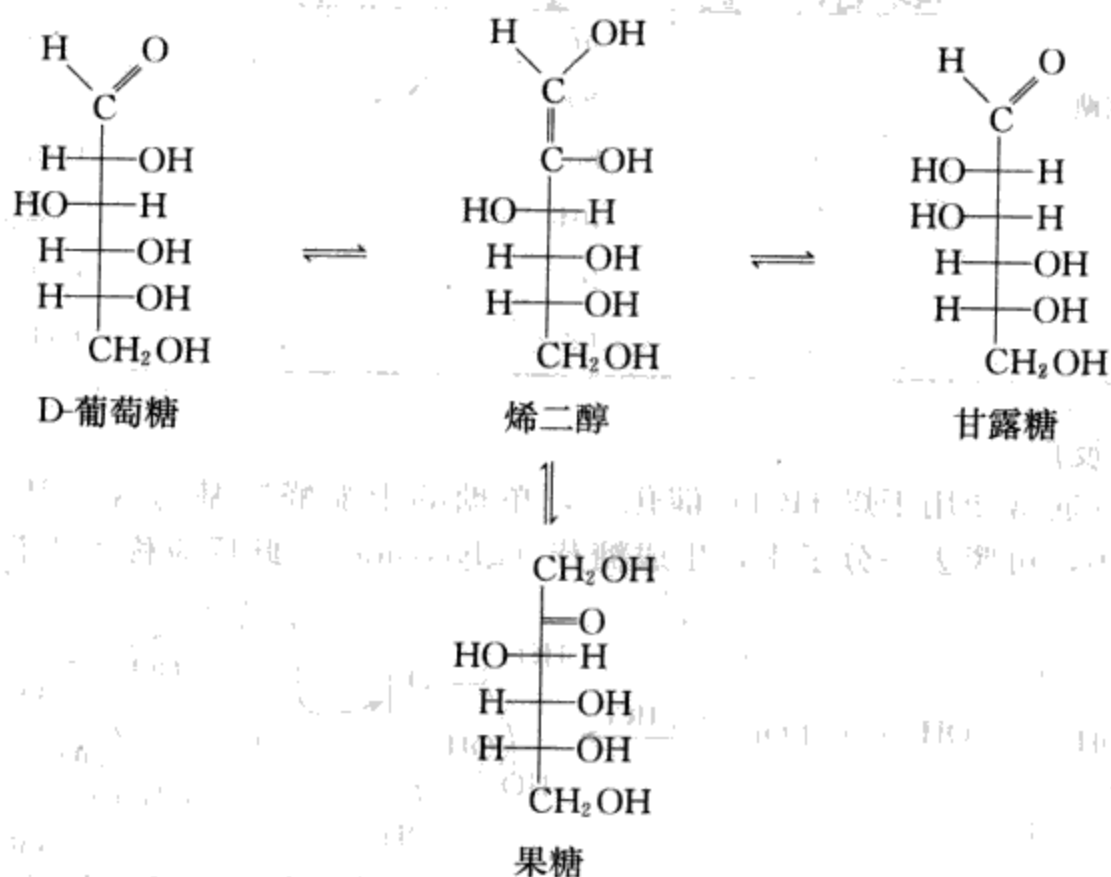
1. 与弱氧化剂的反应 土伦试剂（Tollens reagent）和费林试剂（Fehling reagent）为碱性弱氧化剂，能把醛基氧化成羧基。单糖虽然具有环状半缩醛结构，但在溶液中能与开链的结构处于动态平衡，所以醛糖易被弱氧化剂氧化。例如，D-葡萄糖能被银氨络离子（Tollens 试剂）氧化成 D-葡萄糖酸，并产生“银镜”。





现在临床上检测血糖和尿糖的基本原理，也是基于 D-葡萄糖的易氧化性。利用葡萄糖氧化酶，将血清、血浆和尿液中的 D-葡萄糖氧化成 D-葡萄糖酸。

酮糖（例如 D-果糖）也能被上述碱性弱氧化剂氧化。这是由于 D-果糖与 D-葡萄糖和 D-甘露糖在碱性条件下，可通过互变异构形成中间体——烯二醇而相互转化。

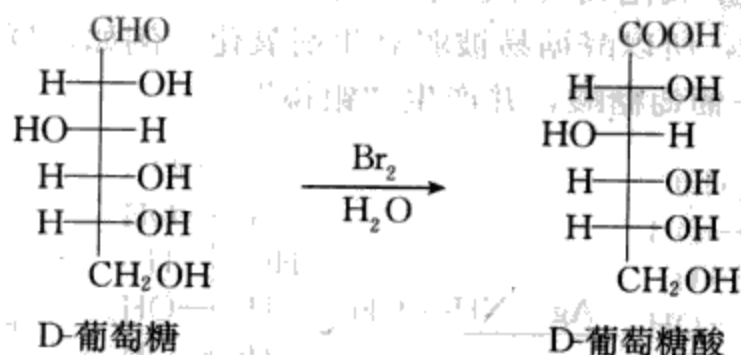


$\alpha$ -羟基酮类都具有上述性质。凡是对 Tollens 和 Fehling 试剂呈正反应的糖称为还原糖，显负反应的称为非还原糖。单糖都是还原糖。

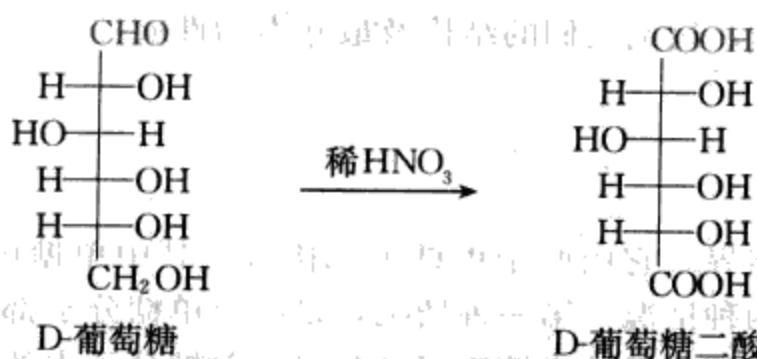
D-葡萄糖和 D-甘露糖在碱性条件下相互转化的反应，通常称为差向异构化。两者互为差向异构体（epimer）（只有相对应的一个手性碳的构型相反的异构体互为差向异构体）。单糖在碱性溶液中氧化，其氧化产物通常是混合物。

问题 15-4 D-葡萄糖被 Tollens 试剂氧化，除生成葡萄糖酸外，还有可能形成哪些氧化产物？

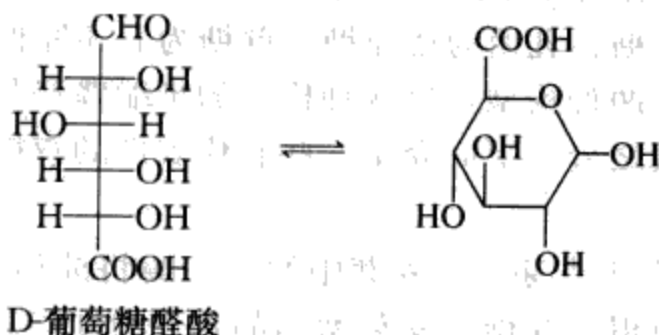
2. 与溴水的反应 溴水可与醛糖发生反应，选择性地将醛基氧化成羧基。由于在酸性条件下（溴水  $\text{pH}=6.00$ ）单糖不发生差向异构化，因此溴水不氧化酮糖。此性质可用于鉴别酮糖与醛糖。



3. 与稀硝酸的反应 硝酸是强氧化剂。它不但可以氧化糖的醛基还可以氧化糖的伯醇羟基。生成二元糖羧酸，称为糖二酸。例如 D-葡萄糖经硝酸氧化，生成 D-葡萄糖二酸（glucaric acid）。



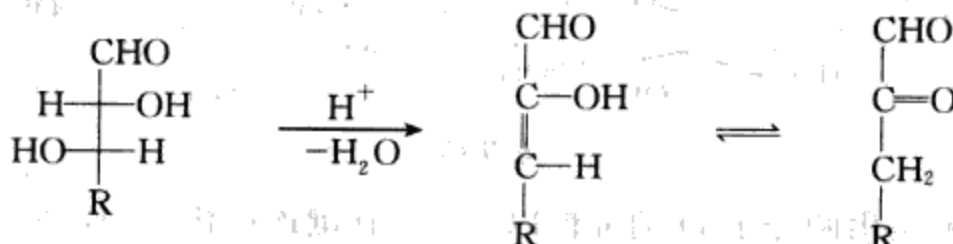
D-葡萄糖二酸经选择性还原, 可得 D-葡萄糖醛酸 (glucuronic acid)。D-葡萄糖醛酸广泛存在于动植物体内。如在肝脏中它可与某些醇、酚等有毒物质生成苷, 然后排出体外, 从而起到解毒作用。



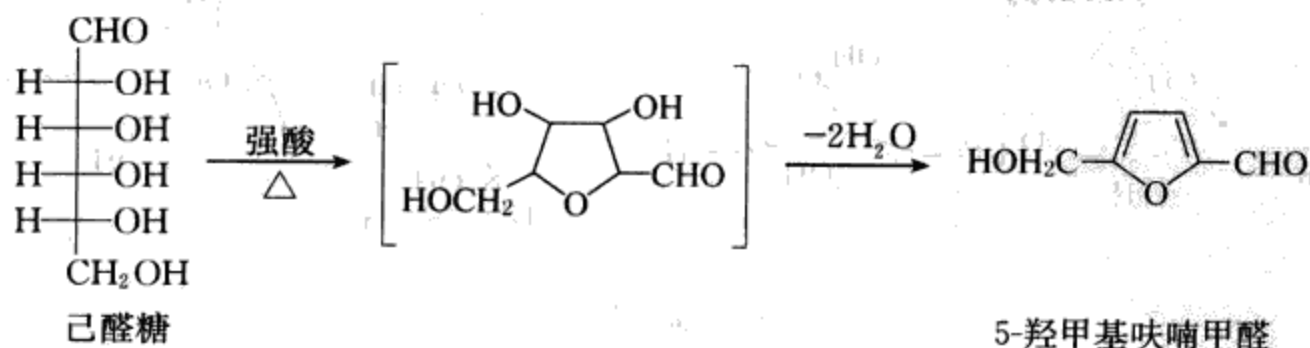
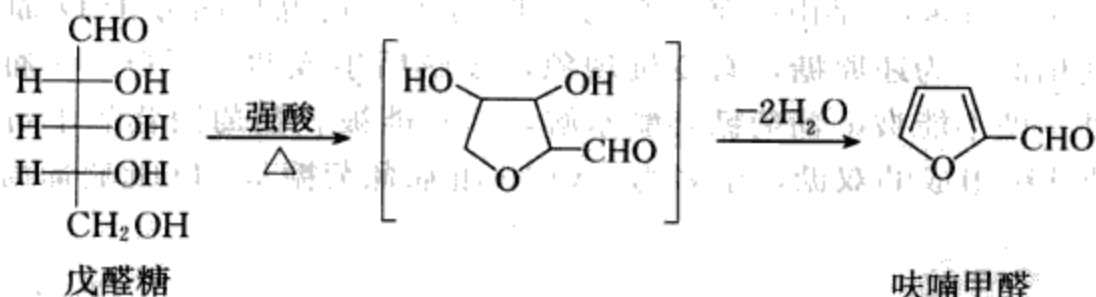
酮糖与硝酸作用发生  $\text{C}_2-\text{C}_3$  键的断裂, 生成小分子的醇酸。

### (三) 酸性条件下的脱水反应

在弱酸条件下,  $\beta$ -羟基的羰基化合物易发生脱水反应, 生成  $\alpha, \beta$  不饱和羰基化合物。糖类化合物具有上述结构特征, 因此在酸性条件下易脱水生成二羰基化合物。



在强酸条件下, 如 12% HCl, 戊醛糖在加热下, 分子内起脱水作用生成呋喃甲醛。己醛糖则得到 5-羟甲基呋喃甲醛。



## 第二节 双糖和多糖

双糖和多糖都是单糖分子通过分子间脱水后以苷键连接而成的化合物。本节将以几个



代表性的双糖和多糖为例，讨论它们的结构及最基本的性质。

## 一、双糖

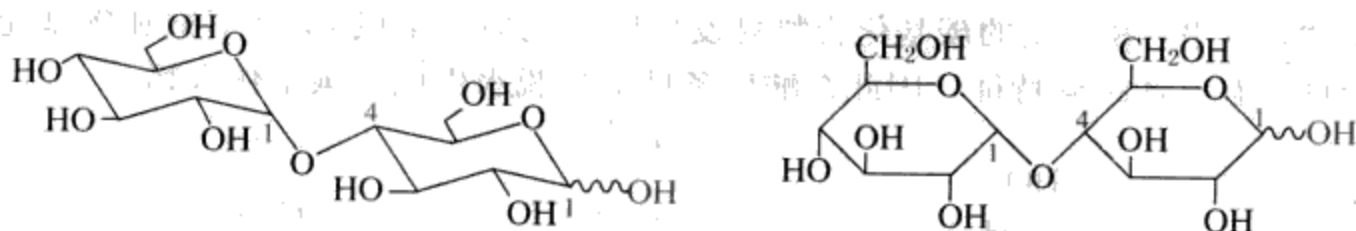
双糖广泛存在于自然界。它由两个单糖单元构成，其中单糖可以相同，也可以不同。连接两个单糖的苷键有两种情况：第一种情况，是两个单糖分子都以其半缩醛羟基脱水形成双糖，另一种是一个单糖分子的半缩醛羟基与另一单糖分子中的醇型羟基之间脱水形成二糖。在第一种情况中，连接双糖的苷键是由两个单糖的半缩醛羟基脱水而成，因此分子中已没有半缩醛羟基，不能通过互变生成开链糖，也就没有还原性和变旋光现象，为非还原性双糖。第二种情况，双糖分子中还有半缩醛羟基，因而有还原性和变旋光现象，为还原性双糖。麦芽糖、纤维二糖、乳糖为还原糖，蔗糖为非还原糖。

单糖环状结构有 $\alpha$ -和 $\beta$ -两种构型，这两种构型的半缩醛羟基都可参与苷键的形成，因此苷键就有 $\alpha$ -苷键和 $\beta$ -苷键之分。下面介绍一些有代表性的双糖。

### (一) 麦芽糖

麦芽糖 (maltose) 存在于麦芽中，麦芽中的淀粉酶将淀粉水解而生成麦芽糖。此外，淀粉在稀酸中部分水解时可得麦芽糖。麦芽糖结晶含一分子结晶水，熔点  $103^{\circ}\text{C}$  (分解)，易溶于水，有变旋光现象，比旋光度为  $+136^{\circ}$ 。

麦芽糖的结构如下：

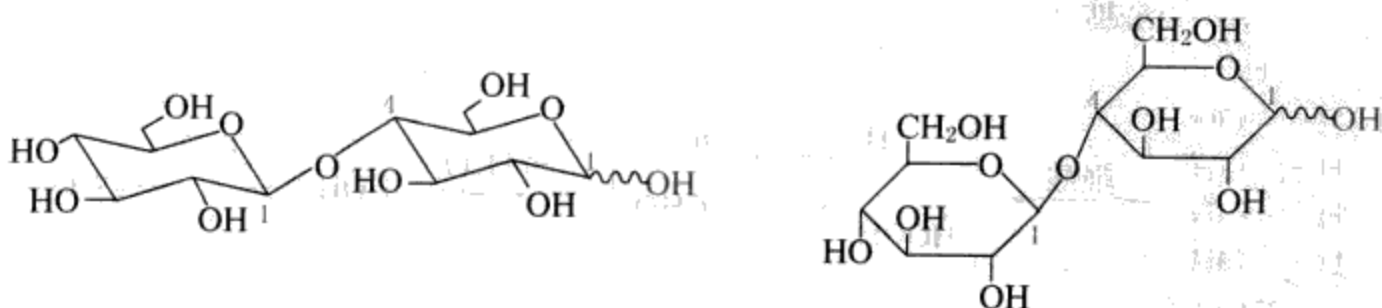


麦芽糖

由上可知麦芽糖是由两分子 D-葡萄糖以 $\alpha$ -1,4-苷键连接构成的，成苷部分的葡萄糖是以吡喃环形式存在。麦芽糖分子结构中还有一个半缩醛羟基，因此，麦芽糖是还原糖。

### (二) 纤维二糖

纤维二糖 (cellobiose) 是由纤维素部分水解得到，它也是两分子 D-葡萄糖构成。化学性质与麦芽糖相似，为还原糖，有变旋现象，水解后生成两分子 (+)-D-葡萄糖。与麦芽糖不同的是纤维二糖不能被 $\alpha$ -葡萄糖苷酶水解，而只能被 $\beta$ -葡萄糖苷酶水解，因此纤维二糖是以 $\beta$ -1,4-糖苷键组成的双糖，全名为 4-O-( $\beta$ -吡喃葡萄糖基)-D-吡喃葡萄糖。它的结构如下：



纤维二糖

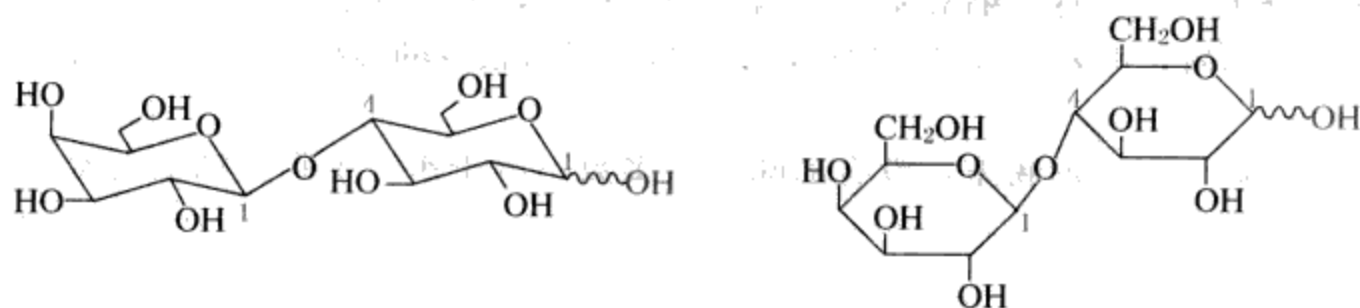
纤维二糖与麦芽糖虽只是苷键的构型不同，但生理上却有很大差别。麦芽糖有甜味，可在人体内分解消化，但纤维二糖既无甜味，也不能被人体消化吸收。

### (三) 乳糖

乳糖 (lactose) 存在于哺乳动物的乳汁中，人乳汁中含量为 7%~8%，牛乳中含量为

4%~5%。工业上可从制取奶酪的副产物(乳清)中获得。

乳糖也是还原糖,有变旋光现象。当用苦杏仁酶水解时,可得等量的 D-半乳糖和 D-葡萄糖,乳糖被溴水氧化后,水解可得到 D-半乳糖和 D-葡萄糖酸,故它是由半乳糖半缩醛羟基与 D-葡萄糖的羟基键合而成。根据苦杏仁酶专一性地水解  $\beta$ -糖苷键的特点及它的氧化、甲基化和水解反应得知,葡萄糖的 C<sub>4</sub> 羟基参与形成苷键。因此乳糖是  $\beta$ -1,4 糖苷键的双糖,其名称为 4-O-( $\beta$ -D-吡喃半乳糖基)-D-吡喃葡萄糖。其结构式为:



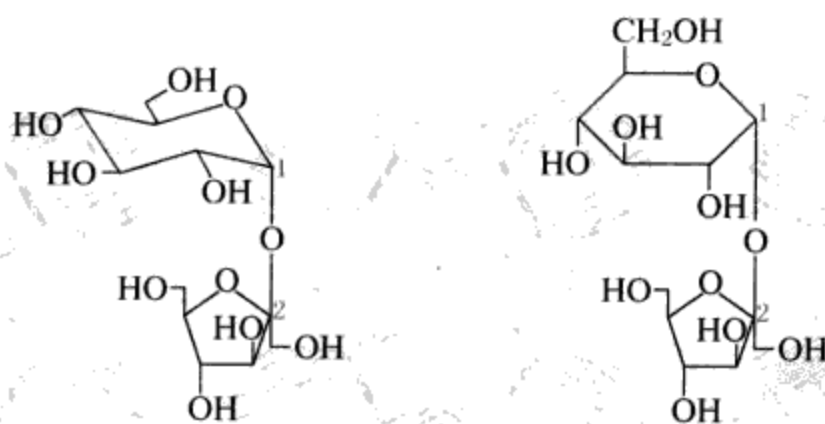
乳糖

乳糖的结晶含一分子结晶水,熔点 202℃,溶于水,比旋光度为 +53.5°。医药上常利用其吸湿性小作为药物的稀释剂以配制散剂和片剂。

#### (四) 蔗糖

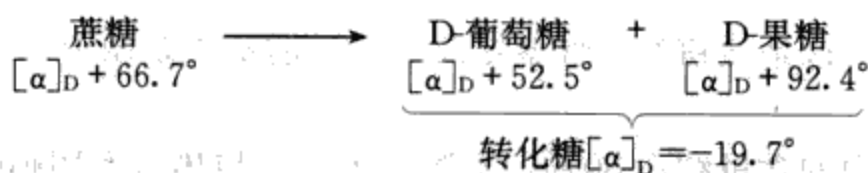
蔗糖(sucrose)是自然界分布最广的双糖,尤其在甘蔗和甜菜中含量最高,故有蔗糖或甜菜糖之称。

蔗糖被稀酸水解,产生等量的 D-葡萄糖和 D-果糖。蔗糖没有还原性,也无变旋光现象,说明结构中已无半缩醛羟基。其苷键由葡萄糖的半缩醛羟基和果糖的半缩酮羟基脱水而成。蔗糖既可被  $\alpha$ -葡萄糖苷酶水解也可被  $\beta$ -果糖苷酶水解生成相同产物,可知蔗糖既是  $\alpha$ -D-葡萄糖苷也是  $\beta$ -D-果糖苷。后经 X-衍射研究及全合成,确定了蔗糖为  $\alpha$ -D-吡喃葡萄糖基- $\beta$ -D-呋喃果糖苷,也可称为  $\beta$ -D-呋喃果糖基- $\alpha$ -D-吡喃葡萄糖苷。其结构如下:



蔗糖

蔗糖是右旋糖,比旋光度为 +66.7°,水解后生成等量的 D-葡萄糖和 D-果糖的混合物,其比旋光度为 -19.7°,与水解前的旋光方向相反,因此把蔗糖的水解反应称为转化反应,水解后的混合物称为转化糖(invert sugar)。蜂蜜中大部分是转化糖。蜜蜂体内有一种能催化水解蔗糖的酶,这种酶被称为转化酶(invertase)。





## 二、多糖

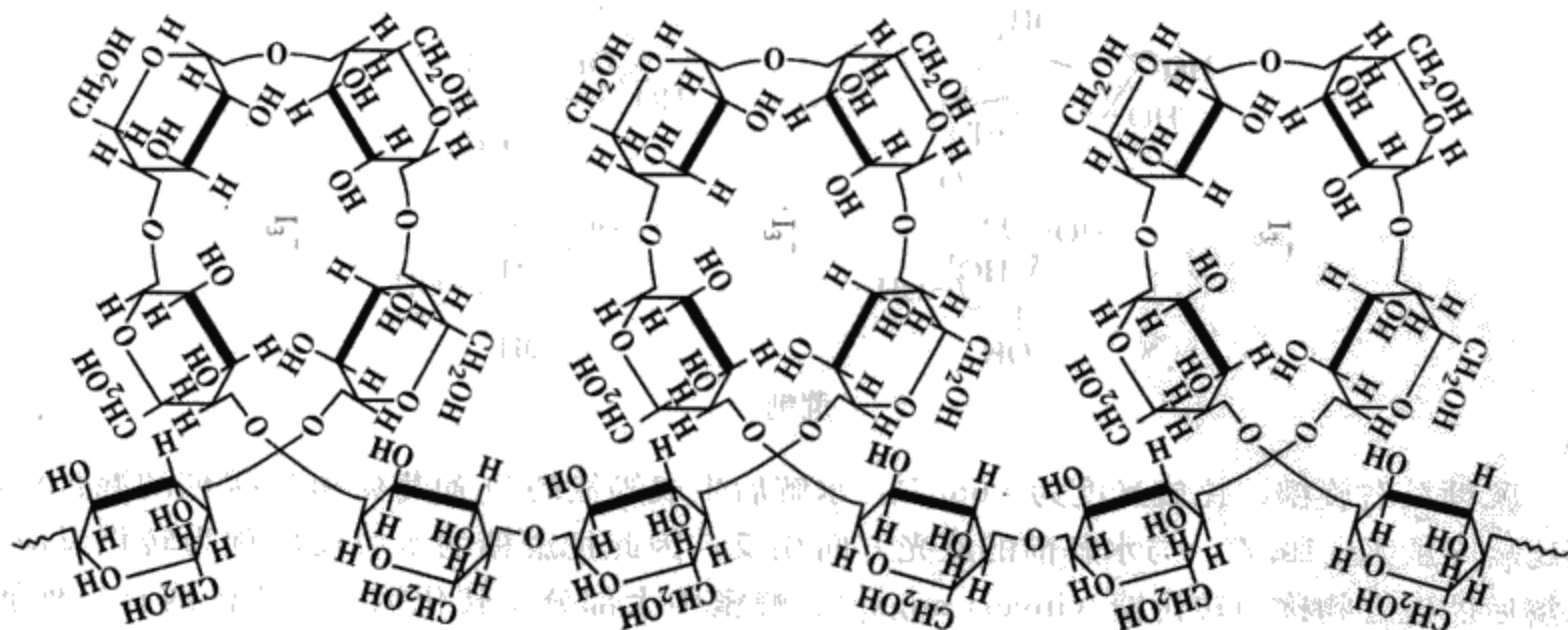
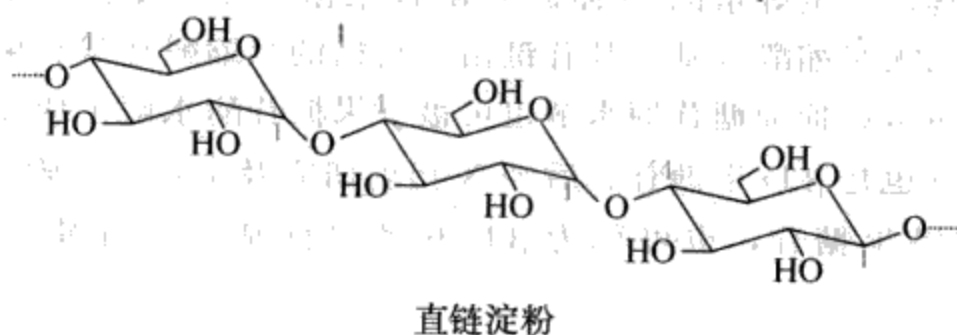
多糖是由许多单糖分子以苷键相连形成的高分子化合物。如淀粉、纤维素、糖原。自然界大多数多糖含有 80~100 个单元的单糖。连接单糖的苷键主要有  $\alpha$ -1,4、 $\beta$ -1,4 和  $\alpha$ -1,6 三种。直链多糖一般以  $\alpha$ -1,4 和  $\beta$ -1,4 苷键连接,支链多糖的链与链的连接点常是  $\alpha$ -1,6 苷键。多糖分子中虽然有半缩醛基,但因分子量很大,因此它们没有还原性和变旋光现象。多糖可以水解,但要经历多步过程,先生成分子量较少的多糖,然后是寡糖,最后是单糖。

多糖大多数为无定形粉末,没有甜味。大多数不溶于水。个别多糖能与水形成胶体溶液。

### (一) 淀粉

淀粉(starch)广泛的分布于植物界是人类获取糖类的主要源泉。淀粉是白色无定形粉末。它是由直链淀粉(amylose)和支链淀粉(amylopectin)两部分构成。直链淀粉在淀粉中的含量约为 20%,不易溶于冷水,在热水中有一定溶解度,分子量比支链淀粉少,一般由 250~300 个 D-葡萄糖以  $\alpha$ -1,4 苷键连接而成的直链化合物。

直链淀粉并不是一根直线型的,这是因为  $\alpha$ -1,4 苷键的氧原子有一定键角,且单键可自由转动,分子内的羟基间可形成氢键,因此直链淀粉具有规则的螺旋状空间排列。每一圈螺旋有 6 个  $\alpha$ -D-葡萄糖基(图 15-2)。



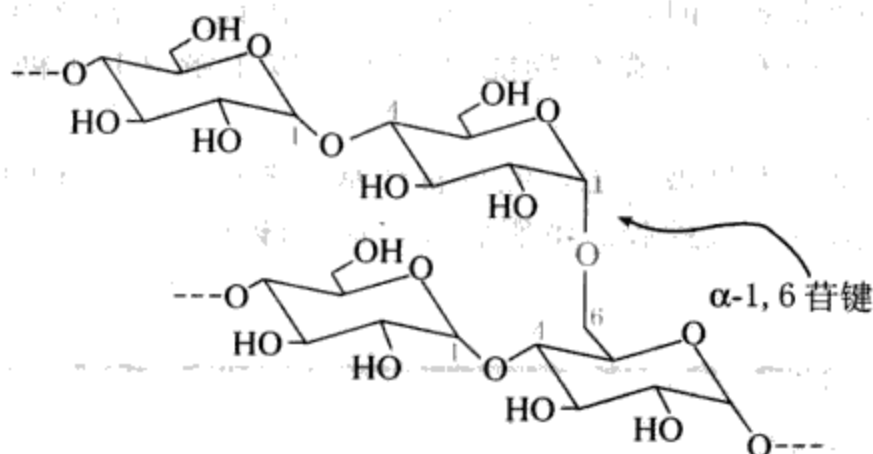
● 图 15-2 淀粉分子与碘作用示意图

淀粉遇碘显蓝色,这是淀粉的定性鉴定反应。目前认为是碘分子钻入螺旋空隙中形成复合物(图 15-2)。

支链淀粉在淀粉中的含量约占 80%,不溶于水中,与热水作用则膨胀成糊状。一般含



有 6000~40000 个 D-葡萄糖。在支链淀粉分子中，主链有  $\alpha$ -1,4 苷键连接，而分支处为  $\alpha$ -1,6 苷键，结构如下：



支链淀粉结构

在支链淀粉分子的直链上，每隔 20~25 个 D-葡萄糖单元就有一个以  $\alpha$ -1,6 苷键连接的分支，因此其结构比直链淀粉复杂。支链淀粉可与碘生成紫红色的配合物。

淀粉在水解过程中可先生成糊精，它是分子量比淀粉小的多糖，能溶于水，具有极强黏性。分子量较大的糊精遇碘显红色，叫红糊精，再水解变成无色的糊精，无色糊精有还原性。淀粉在水解过程大致如下：



## (二) 糖原

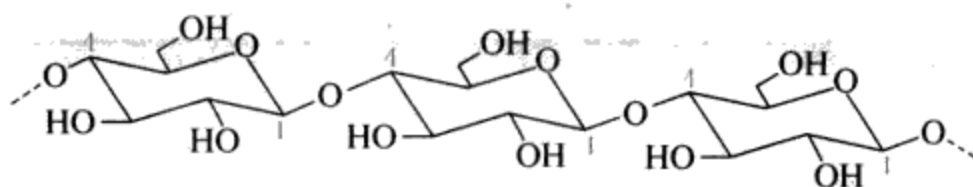
糖原 (glycogen) 是无色粉末，易溶于水，遇碘呈紫红色。糖原主要存在于动物的肝脏和肌肉中，肝脏中糖原的含量达 10%~20%，肌肉中的含量约 4%。其功能与植物淀粉相似，是 D-葡萄糖的贮存形式。当血液中葡萄糖含量低于正常水平时，糖原即可分解为 D-葡萄糖，供给肌体能量。

糖原的结构与支链淀粉相似，但分支更密 (图 15-3)，支链淀粉中每隔 20~25 个葡萄糖残基就出现一个  $\alpha$ -1,6 苷键，而糖原只相隔 8~10 个葡萄糖残基就出现一个  $\alpha$ -1,6 苷键 (图 15-3)。

## (三) 纤维素

纤维素 (cellulose) 是自然界最丰富的有机物。它是植物细胞壁的主要结构成分。植物干叶中含纤维素为 10%~20%，木材中含纤维素 50%，棉花含 90%。

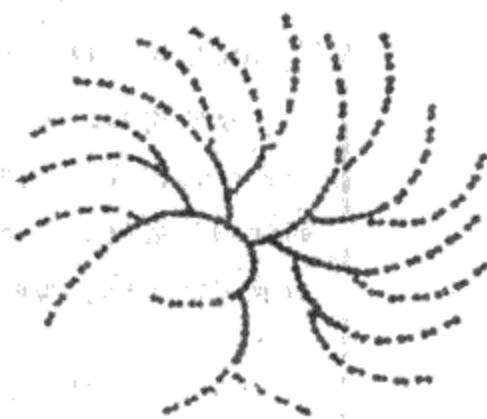
纤维素是由 D-葡萄糖以  $\beta$ -1,4 糖苷键结合的链状聚合物。在纤维素结构中不存在支链，分子链之间因氢键的作用而扭成绳索状。



纤维素



糖原



支链淀粉

●图 15-3 糖原与支链淀粉结构示意图



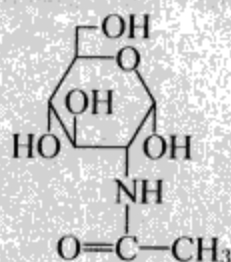
纤维素在盐酸水溶液中水解可得到 D-葡萄糖。如用酶部分水解可产生纤维二糖。纤维素虽然与淀粉一样由 D-葡萄糖组成，但由是以  $\beta$ -1,4 糖苷键连接，不能被淀粉酶水解。因此人不能消化纤维素，但它可增强肠的蠕动，因此食入富含纤维素的食物有利于健康。食草动物的消化道中有一些微生物能分泌出可以水解  $\beta$ -1,4 糖苷的酶，可以消化纤维素。

纤维素无变旋现象，不易被氧化，但具有羟基一般反应，分子中游离的羟基经硝化和乙酰化后，可制成人造丝、火棉胶、电影胶片、硝基漆等。

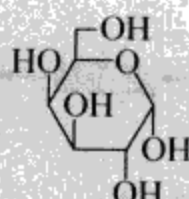
### 自读材料

#### 氨基糖与血型

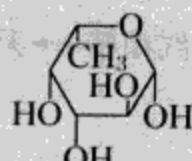
天然氨基糖是己醛糖 C-2 上的羟基被氨基或乙酰氨基取代的糖。N-乙酰氨基- $\alpha$ -D-葡萄糖、 $\alpha$ -D-半乳糖、N-乙酰氨基- $\alpha$ -D-半乳糖和  $\alpha$ -L-岩藻糖等是构成血型物质的组成成分之一。其结构分别如下：



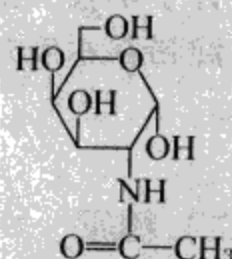
N-乙酰氨基- $\alpha$ -D-葡萄糖



$\alpha$ -D-半乳糖

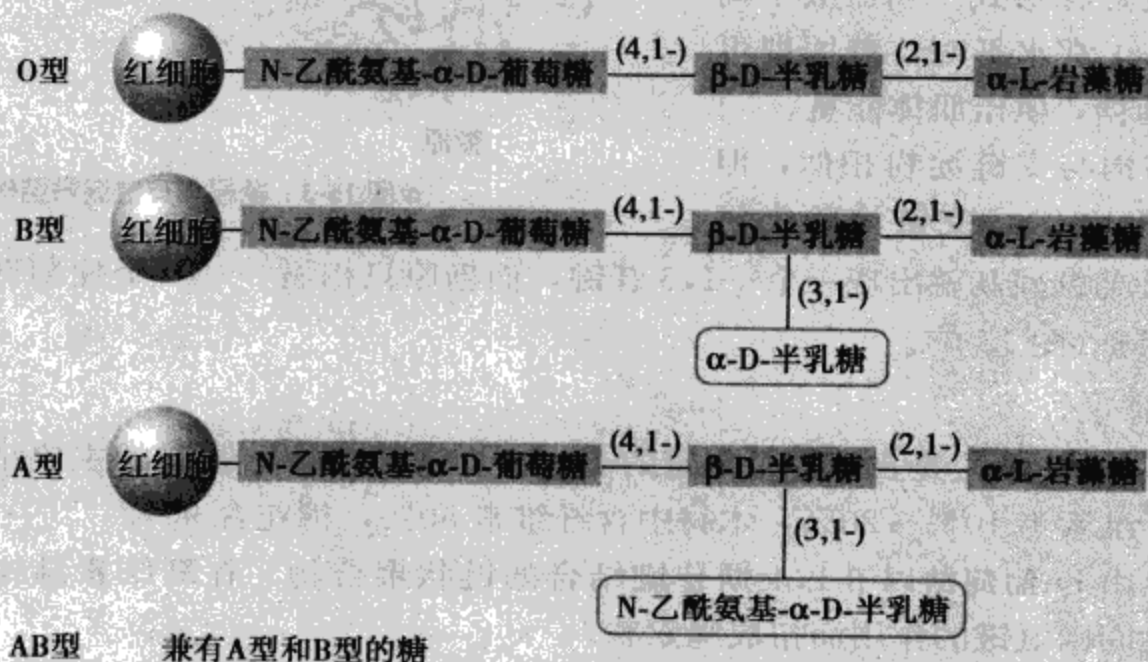


$\alpha$ -L-岩藻糖



N-乙酰氨基- $\alpha$ -D-半乳糖

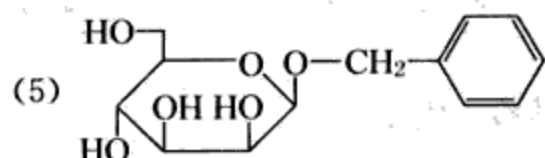
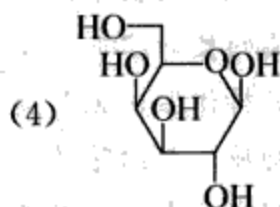
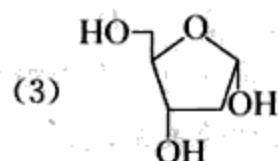
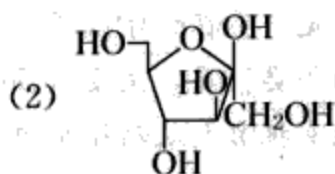
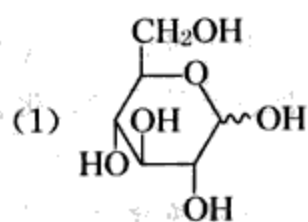
众所周知，人的血型可分为 A 型、B 型、AB 型和 O 型四类。O 型血能与 A 型、B 型、AB 型血匹配，但后三者却均不能成为 O 型血者的血源，否则将发生凝血，危及生命。这是为什么？人的红细胞质膜上结合着一个寡糖链，不同的血型，血液中红细胞表面的寡糖链不同，四种血型其血液中红细胞表面的寡糖链的基本组成分别如下：





## 习 题

15-5 写出下列各糖的名称:



15-6 写出下列各糖的稳定构象式:

(1)  $\beta$ -D-吡喃甘露糖

(2)  $\beta$ -D-吡喃葡萄糖

(3) N-乙酰氨基- $\alpha$ -D-吡喃半乳糖

15-7 举例解释下列名词:

(1) 差向异构体

(2) 端基异构体

(3) 变旋现象

(4) 还原糖、非还原糖

(5) 苷键

15-8 用化学方法区别下列各组化合物:

(1) 麦芽糖和蔗糖

(2) D-葡萄糖和D-果糖

(3) 甲基-D-吡喃葡萄糖苷和D-葡萄糖

(4) 半乳糖和淀粉

(5) 淀粉和纤维素

15-9 写出D-半乳糖与下列试剂的反应产物:

(1)  $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$

(2)  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$  (干)

(3)  $\text{HNO}_3$

15-10 当D-甘露糖在碱性条件下较长时间反应时,产生了D-葡萄糖、D-果糖,说明其原因。

15-11 指出下列糖化合物哪些有还原性?

(1) D-阿拉伯糖

(2) D-甘露糖

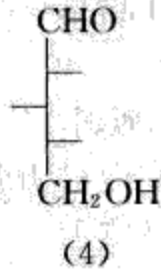
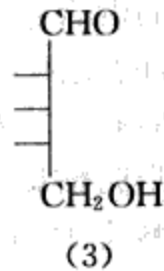
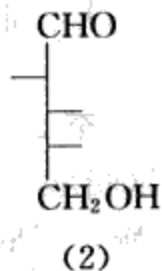
(3) 淀粉

(4) 蔗糖

(5) 纤维素

(6) 苯基- $\beta$ -D-葡萄糖苷

15-12 指出下列戊糖的名称、构型(D或L),哪些互为对映体?哪些互为差向异构体?



(刘俊义)

## 第十六章 脂 类

脂类广泛地存在于生物体内，是一类在化学组成、结构和生理功能上有较大差异，但都是具有脂溶性的有机化合物，其涉及的种类繁多，主要有油脂、蜡、磷脂和甾族化合物等。脂类化合物可以用乙醚、氯仿和苯等非极性有机溶剂从动植物组织中提取。

脂类在生物体内具有重要的生理功能。动物体内的油脂的氧化是机体新陈代谢重要的能量来源；油脂还是许多脂溶性生物活性物质的良好溶剂，能够促进机体对脂溶性维生素 A、D、E、K 和胡萝卜素等的吸收；皮下脂肪可以保持体温，脏器周围的脂肪对内脏具有保护作用。有些脂类如磷脂、胆固醇是构成生物膜的重要物质，与细胞的正常生理及代谢活动有密切的关系；有些是生物体内的激素，具有调节代谢、控制生长发育的功能。此外，脂类作为细胞表面物质，还与细胞识别、种属特异性和组织免疫等都有密切关系。

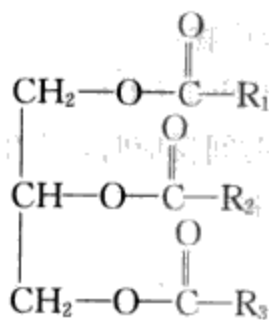
本章重点讨论油脂、蜡、磷脂以及甾族化合物的组成、结构和性质。

### 第一节 油 脂 和 蜡

#### 一、油脂

##### (一) 油脂的组成和结构通式

油脂 (lipids) 是油 (oil) 和脂肪 (fat) 的总称。常温下呈固态或半固态的油脂称为脂肪，呈液态的称为油。油脂是由一分子甘油与三分子高级脂肪酸形成的酯，称为三酰甘油 (triacylglycerols)，医学上称作甘油三酯 (triglycerides)。天然油脂分子中的三个高级脂肪酸的酰基链是不相同的。其结构通式如下：



三酰甘油 (甘油三酯)

天然油脂是各种三酰甘油的混合物，分子具有手性，都是 L-构型，即在 Fischer 投影式中甘油 C<sub>2</sub> 上的脂酰基在碳链的左侧。

天然油脂中已发现的脂肪酸有几十种，一般含 12 至 20 之间的偶数碳原子的直链饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸。饱和脂肪酸以十六碳酸 (软脂酸) 和十八碳酸 (硬脂酸) 在动物脂肪中含量较多。不饱和脂肪酸主要有油酸、亚油酸、亚麻酸和花生四烯酸。除此之外，还有来自鱼油和海食品中的二十碳五烯酸 (EPA) 和二十二碳六烯酸 (DHA) (结构见表 16-1)。

绝大多数天然存在的不饱和脂肪酸中的双键是顺式构型，高等植物中不饱和脂肪酸含量高于饱和脂肪酸。油脂中常见的脂肪酸见表 16-1。

人体可以合成大多数脂肪酸，但少数不饱和脂肪酸如亚油酸和亚麻酸不能在人体内合



成，花生四烯酸体内虽能合成，但数量不能完全满足人体生命活动的需求，这些人体不能合成或合成不足，必须从食物中摄取的不饱和脂肪酸，称为必需脂肪酸（essential fatty acid）。

表 16-1 油脂中常见的脂肪酸

习惯名称	系统名称	结 构 式
月桂酸 lauric acid	十二碳酸 dodecanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
软脂酸 palmitic acid	十六碳酸 hexadecanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
硬脂酸 stearic acid	十八碳酸 octadecanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
油酸 oleic acid	顺-9-十八碳烯酸 cis-9-octadecenoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
亚油酸 linoleic acid	顺,顺-9,12-十八碳二烯酸 cis,cis-9,12-octadecdienoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
$\alpha$ -亚麻酸 $\alpha$ -linolenic acid	顺,顺,顺-9,12,15-十八碳三烯酸 cis,cis,cis-9,12,15-octadectrienoic acid	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
$\gamma$ -亚麻酸 $\gamma$ -linolenic acid	顺,顺,顺-6,9,12-十八碳三烯酸 cis,cis,cis-6,9,12-octadectrienoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$
花生四烯酸 arachidonic acid	顺,顺,顺,顺-5,8,11,14-二十碳四烯酸 cis,cis,cis,cis-5,8,11,14-eicosabutenoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
EPA	顺,顺,顺,顺,顺-5,8,11,14,17-二十碳五烯酸 cis,cis,cis,cis,cis-5,8,11,14,17-eicosapentaenoic acid	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
DHA	顺,顺,顺,顺,顺,顺-4,7,10,13,16,19-二十二碳六烯酸 cis,cis,cis,cis,cis,cis-4,7,10,13,16,19-docosa-hexenoic acid	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_6\text{CH}_2\text{COOH}$

脂肪酸的名称常用俗名，如软脂酸、油酸、花生四烯酸等。脂肪酸的系统命名法与一元羧酸的系统命名法基本相同。在油脂化学中，脂肪酸有三种编码体系，分别为  $\Delta$  编码体系、 $\omega$  编码体系和希腊字母编号体系。表 16-2 以亚油酸的结构式为例显示三种编码体系的差异。

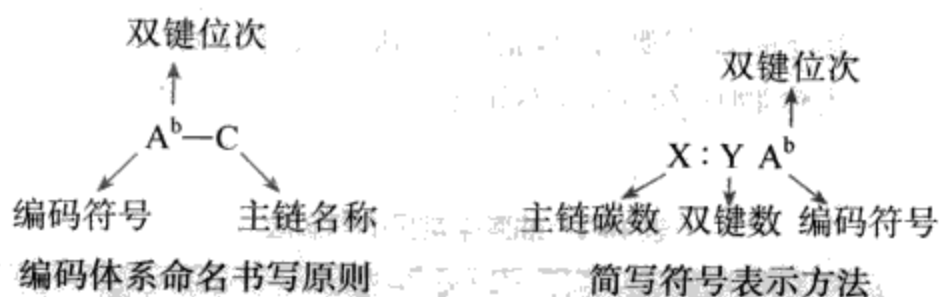
表 16-2 脂肪酸碳原子的三种编码体系

亚油酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$																	
$\Delta$ 编码体系	18	17	16	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
$\omega$ 编码体系	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
希腊字母编号	$\omega$ .....													$\delta$	$\gamma$	$\beta$	$\alpha$	

$\Delta$  编码体系是从脂肪酸羧基端的羧基碳原子开始编号； $\omega$  编码体系正相反，是从脂肪酸的甲基端的甲基碳原子开始编号；希腊字母编号规则与羧酸相同，即与羧基相邻的碳原子为  $\alpha$  碳原子，离羧基最远的甲基碳原子称为  $\omega$  碳原子。

脂肪酸的  $\Delta$  编码体系和  $\omega$  编码体系命名书写原则及简写符号表示方法分别以下列两个示意图说明之：





例如, 亚油酸的  $\Delta$  编码体系的系统名称为  $\Delta^{9,12}$ -十八碳二烯酸, 简写符号  $18:2\Delta^{9,12}$ , 表示亚油酸有 18 个碳原子, 有两个双键, 从羧基碳原子开始计数的第 9 位和第 12 位碳原子各有一个双键。 $\omega$  编码体系的系统名为  $\omega^{6,9}$ -十八碳二烯酸, 简写符号  $18:2\omega^{6,9}$ , 表示有 18 个碳原子, 有两个双键, 自甲基端数起第 6 位和第 9 位碳原子各有一个双键。硬脂酸的系统名称是十八碳酸, 分子中无双键, 故简写符号为  $18:0$ 。

人体内的不饱和脂肪酸按  $\omega$  编码体系分为  $\omega$ -3 族 (如  $\alpha$ -亚麻酸)、 $\omega$ -6 族 (如亚油酸) 和  $\omega$ -9 族 (如油酸)。其中 3, 6, 9 表示在  $\omega$  编码体系中, 第一个双键的位置。族内的不饱和脂肪酸均可以本族的母体脂肪酸为原料在体内衍生, 而不同族的脂肪酸不能在体内相互转化。

$\alpha$ -亚麻酸是  $\omega$ -3 族多烯脂肪酸的母体, 人体内只要从食物中获得  $\alpha$ -亚麻酸就可以转化成  $\omega$ -3 族的多烯脂肪酸 EPA 和 DHA。 $\omega$ -6 族的多烯脂肪酸可由  $\omega$ -6 族的母体亚油酸衍生, 在体内亚油酸可以转化成  $\gamma$ -亚麻酸, 进而转化成花生四烯酸。在不同动植物体内各族多烯脂肪酸的分布是不同的, 植物油中的多烯脂肪酸主要为  $\omega$ -6 族的多烯脂肪酸, 海生动物及鱼油的油脂中主要含  $\omega$ -3 族的多烯脂肪酸, 例如, EPA 和 DHA。

$\omega$ -3 族的多烯脂肪酸对于心血管疾病的防治有重要作用。居住在北极圈内的爱斯基摩人的膳食以鱼、肉为主, 脂肪和胆固醇摄入量都很高, 但冠心病、糖尿病的发生率和死亡率都远低于其他地区的人群。经研究发现, 鱼油中富含的 EPA 和 DHA 有降低胆固醇, 增加高密度脂蛋白的作用, 而高密度脂蛋白被称为血管“清道夫”, 可清除沉积在血管壁上的胆固醇。此外, EPA 和 DHA 还有抑制血小板聚集、降低血黏度和扩张血管等作用。

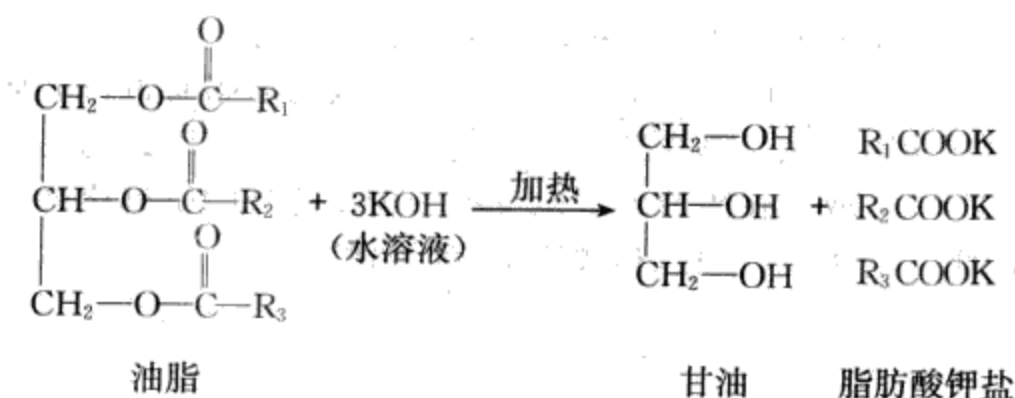
## (二) 油脂的物理性质

纯净的油脂是无色、无臭、无味的中性化合物。大多数天然油脂由于含有少量色素、游离脂肪酸、磷脂和维生素等物质而呈现颜色。油脂的密度均小于  $1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 不溶于水, 微溶于低级醇, 易溶于乙醚、氯仿、苯和石油醚等有机溶剂。

由于天然油脂是多种成分的混合物, 故无恒定的熔点和沸点。油脂熔点的高低取决于构成油脂的不饱和脂肪酸的百分比, 含不饱和脂肪酸百分比比较高的油脂流动性高, 熔点低, 常温下呈液态。这是因为油脂中的不饱和脂肪酸的碳碳双键大多数是顺式构型, 这种构型导致油脂分子中的脂酰基的碳链弯曲, 分子之间不能紧密接触而使作用力减小, 熔点降低。例如, 花生油、玉米油、豆油、菜子油等植物油含有较高比例的不饱和脂肪酸, 故常温下呈液态; 而动物脂肪如牛油、羊油、猪油等含饱和脂肪酸较多, 故常温下呈固态或半固态。但也有例外的, 如深海鱼油虽然是动物脂肪, 但它富含多不饱和脂肪酸, 如 EPA 和 DHA, 因而在室温下也呈液态。

## (三) 油脂的化学性质

1. 水解与皂化 在酸或酶的作用下, 一分子三酰甘油可水解生成一分子甘油和三分子脂肪酸。油脂在氢氧化钠或氢氧化钾条件下水解, 得到甘油和高级脂肪酸的钠盐或钾盐即肥皂, 故油脂在碱性溶液中的水解又称皂化 (saponification) 反应。



1g 油脂完全皂化时所需氢氧化钾的毫克数称为皂化值 (saponification number)。根据皂化值的大小，可以判断油脂中三酰甘油的平均相对分子质量。皂化值越大，油脂中三酰甘油的平均相对分子质量越小。皂化值是衡量油脂质量的指标之一。常见油脂的皂化值见表 16-3。人体摄入的油脂主要在小肠内进行催化水解，此过程称为消化。水解产物被吸收，进一步合成人体自身的脂肪。

表 16-3 常见油脂中脂肪酸的含量 (%)、皂化值和碘值

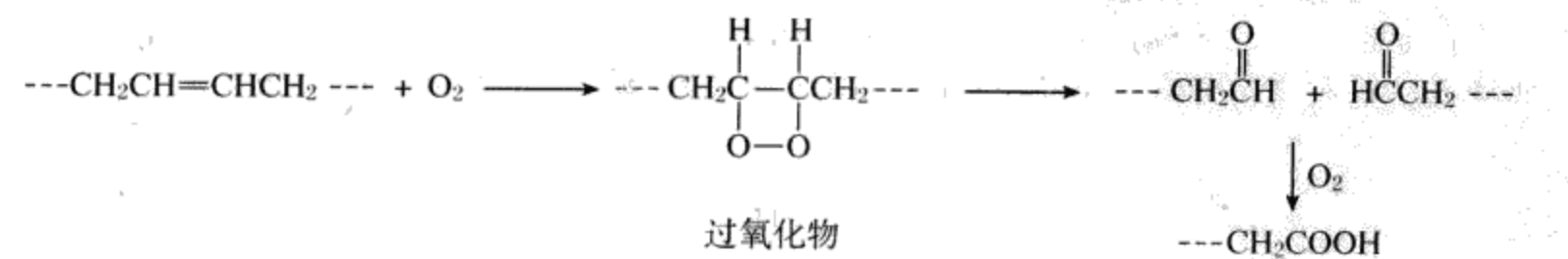
油脂名称	软脂酸	硬脂酸	油酸	亚油酸	皂化值	碘值
牛油	24~32	14~32	35~48	2~4	190~200	30~48
猪油	28~30	12~18	41~48	3~8	195~208	46~70
奶油	25~30	10~13	30~40	4~5	216~235	26~28
花生油	6~9	2~6	50~57	13~26	185~195	83~105
大豆油	6~10	2~4	21~29	50~59	189~194	127~138
棉子油	19~24	1~2	23~32	40~48	191~196	103~115

2. 加成 含有不饱和脂肪酸的三酰甘油可与氢、卤素等发生加成反应。

(1) 加氢：油脂中不饱和脂肪酸的碳碳双键可催化加氢，转化成饱和脂肪酸含量较多的油脂。这一过程可使油脂的物态发生变化，由液态的油变成半固态，所以油脂的氢化又称“油脂的硬化”。氢化后的油脂不易变质，而且便于贮藏和运输，可用作人造奶油的原料。

(2) 加碘：油脂的不饱和程度可用碘值来定量衡量。100g 油脂吸收碘的克数称为碘值 (iodine number)。碘值与油脂不饱和程度成正比，碘值越大，三酰甘油中所含的双键数目越多，油脂的不饱和程度也越大。在实际测定中，由于碘与碳碳双键加成的反应速度很慢，所以常用氯化碘 (ICl) 或溴化碘 (IBr) 的冰醋酸溶液与油脂反应。常见天然油脂的碘值列于表 16-3。

3. 酸败 油脂在空气中放置过久，会发生变质，产生难闻的气味，这种现象称为酸败 (rancidity)。油脂的酸败一方面是由于油脂中不饱和脂肪酸的双键在空气中的氧、水分和微生物的作用下，发生氧化，生成过氧化物，这些过氧化物继续分解或氧化形成具有难闻气味的低级醛和酸等。



油脂酸败的另一个原因是游离饱和脂肪酸的氧化。在潮湿的空气中油脂发生水解生成的饱和脂肪酸，在霉菌或微生物作用下，发生生物氧化，最终可转化成具有难闻气味的酮和酸。生物氧化是一种多步的复杂过程。将在生物化学课程中学习，这里不再赘述。

油脂的酸败程度可用酸值来表示。中和 1 克油脂中的游离脂肪酸所需氢氧化钾的毫克

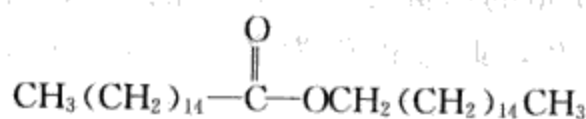


数称为油脂的酸值 (acid number)。酸值是衡量油脂质量的重要指标之一, 酸值大说明油脂中游离脂肪酸的含量较高, 即酸败程度较严重。酸败的油脂有毒性和刺激性, 通常酸值大于 6.0 的油脂不宜食用。光、热或潮气可加速油脂的酸败, 因此为防止油脂的酸败, 油脂应贮存于密闭容器中, 放置在阴凉处。也可添加少量适当的抗氧化剂 (如维生素 E 等)。

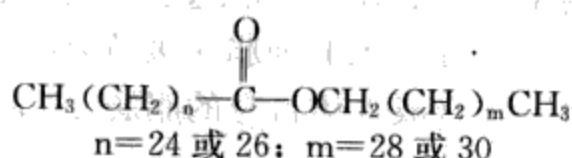
药典对药用油脂的皂化值、碘值和酸值都有严格的规定。

## 二、蜡

蜡 (wax) 广泛存在于动植物中, 蜡的主要成分是高级脂肪酸和高级一元醇所形成的酯, 组成蜡的脂肪酸和醇多数含偶数碳原子, 例如:



鲸蜡



蜂蜡

鲸蜡的主要成分是软脂酸十六醇酯 (又称为棕榈酯)。虫蜡主要成分是二十六碳酸和二十六碳醇形成的酯。蜡除了含有酯的成分外, 还含有少量游离的高级脂肪酸、高级一元醇、高级烷烃和高级酮等成分。

蜡的性质稳定, 不溶于水, 易溶于有机溶剂。常温下为的固态, 温度稍高时变软, 温度下降时变硬。蜡的凝固点都比较高, 约在  $38\sim 90^\circ\text{C}$  之间。碘值较低 ( $1\sim 15$ ), 不饱和度低于中性脂肪。

在海洋浮游生物中, 蜡是代谢燃料的主要贮存形式。许多动物的皮肤、毛皮和羽毛, 植物的茎叶、枝干和果皮上也有蜡存在, 形成保护层, 具有抑制蒸发, 防止水浸, 抵制细菌侵入的功能。

蜡可用于制蜡纸、润滑油、防水剂以及药用基质, 也可作上光剂、鞋油及地板蜡等。羊毛脂、鲸蜡等还广泛用于化妆品配制。

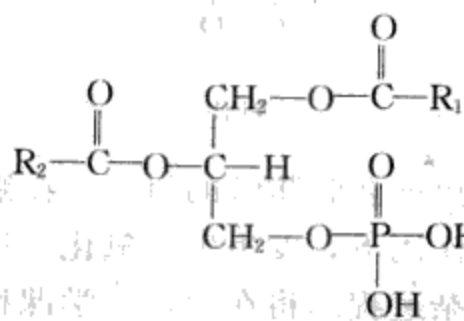
## 第二节 磷 脂

磷脂 (phospholipid) 广泛存在于动物的肝、脑、神经细胞以及植物种子中。磷脂可分为甘油磷脂和鞘磷脂两种, 由甘油构成的磷脂称为甘油磷脂, 由鞘氨醇构成的磷脂称为鞘磷脂。

### 一、甘油磷脂

#### (一) 甘油磷脂的组成和结构

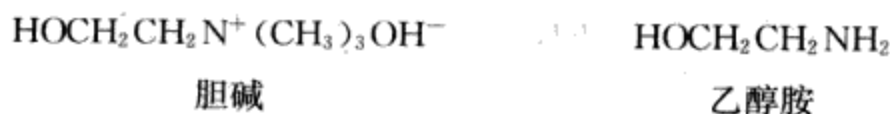
甘油磷脂 (glycerophosphatide) 又称为磷酸甘油酯 (phosphoglyceride), 结构上, 甘油磷脂可看作是磷脂酸 (phosphatidic acid) 的衍生物。磷脂酸的结构式如下:



磷脂酸

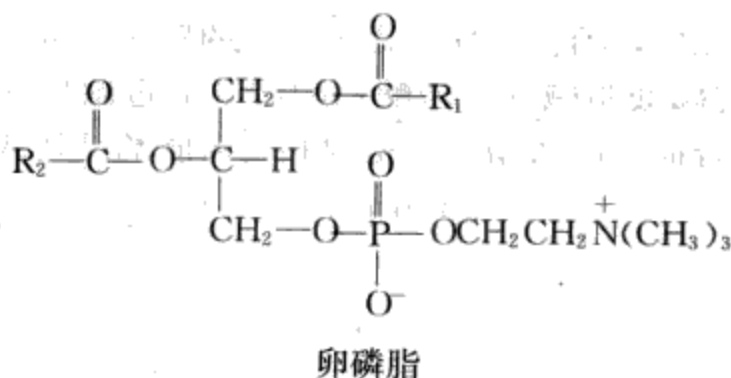
天然磷脂酸中,通常  $R_1$  为饱和脂肪烃基,  $R_2$  为不饱和脂肪烃基,  $C_2$  是手性碳原子,磷脂酸有一对对映体,从自然界中得到的磷脂酸都属于 L (或 R) 构型。

磷脂酸中的磷酸基与其他含羟基的化合物结合,可得到各种甘油磷脂,最常见的是卵磷脂和脑磷脂。它们分别是由胆碱 (choline)、乙醇胺 (ethanolamine) 分子中的醇羟基与磷脂酸结合而成的磷脂,胆碱和乙醇胺的结构式如下:



## (二) 卵磷脂

卵磷脂 (lecithin) 又称为磷脂酰胆碱,是由磷脂酸分子中的磷酸基与胆碱中的羟基酯化而成的化合物。结构式如下:



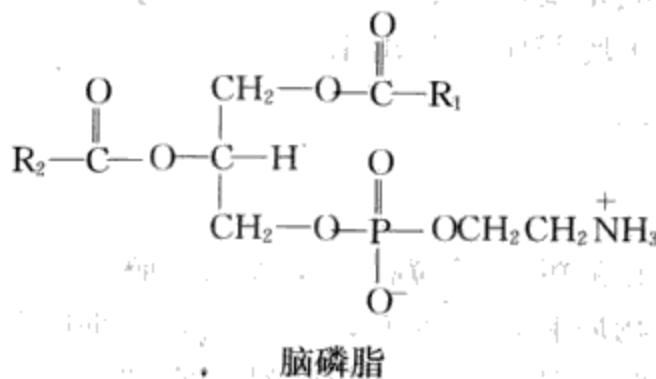
卵磷脂完全水解可得到甘油、脂肪酸、磷酸和胆碱。卵磷脂中的饱和脂肪酸通常是硬脂酸和软脂酸,不饱和脂肪酸为油酸、亚油酸、亚麻酸和花生四烯酸等。

新鲜的卵磷脂是白色蜡状物质,不溶于水及丙酮,易溶于乙醇、乙醚及氯仿中。卵磷脂在空气中易被氧化成黄色或棕色,这是分子中不饱和脂肪酸部分被氧化的结果。天然的卵磷脂是几种不同脂肪酸的磷脂酰胆碱的混合物。

卵磷脂存在于脑组织、大豆中,尤其在禽卵的卵黄中的含量最为丰富。卵磷脂对脑神经系统、血液循环系统、肝脏等重要器官功能的保持以及脂肪代谢等都具有重要作用,也是构成细胞膜的主要成分。

## (三) 脑磷脂

脑磷脂 (cephalin) 又称为磷脂酰乙醇胺,是由磷脂酸分子中的磷酸基与胆胺 (乙醇胺) 中的羟基酯化而成的化合物。结构式如下:



脑磷脂完全水解可得到甘油、脂肪酸、磷酸和乙醇胺。脑磷脂通常与卵磷脂共存于脑、神经组织和许多组织器官中,在蛋黄和大豆中含量也较丰富。脑磷脂的结构和理化性质与卵磷脂相似,在空气中放置易变棕黑色。脑磷脂易溶于乙醚,不溶于丙酮,与卵磷脂不同的是难溶于冷乙醇中,由此可分离卵磷脂和脑磷脂。

卵磷脂和脑磷脂分子中的磷酸残基上未酯化的羟基具有酸性,能与胆碱基 (或胆胺基) 发生分子内酸碱中和,形成内盐,因此,卵磷脂和脑磷脂通常都是以偶极离子的结构



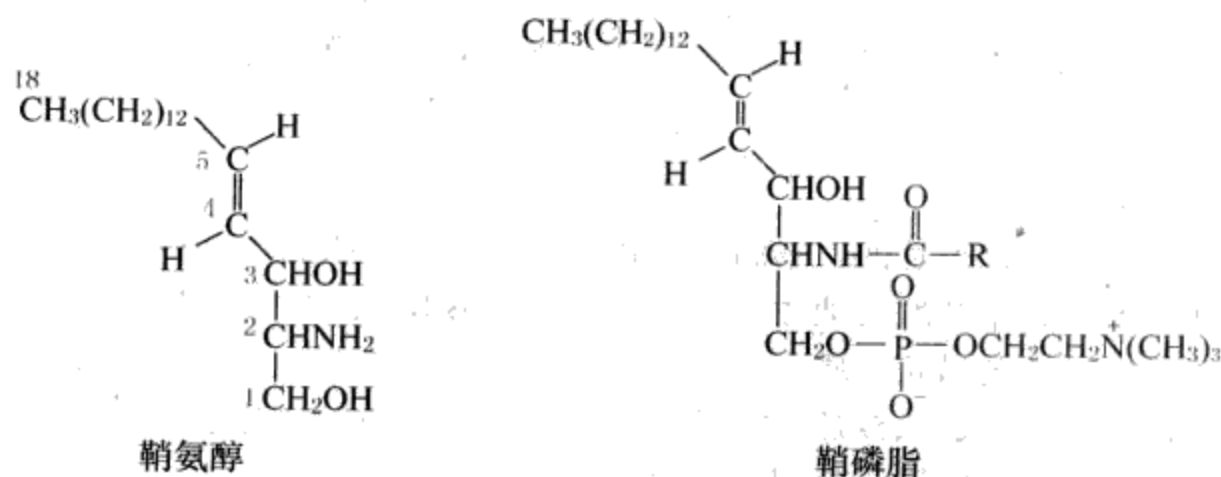
形式存在。

甘油磷脂的两个长脂肪烃基具有疏水性，而其余部分是极性基团，具有亲水性，所以甘油磷脂具有乳化性质 (emulsification)。

问题 16-1 丝氨酸的结构式为  $\text{HO}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CHCOOH}}$ ，试写出磷脂酰丝氨酸的结构式。

## 二、鞘磷脂

鞘磷脂 (sphingolipids)，分子中不含甘油，含有鞘氨醇 (sphingosine)。鞘氨醇是一类脂肪族长碳链的氨基二元醇，哺乳动物以含十八碳的鞘氨醇或二氢鞘氨醇为主。鞘磷脂是由鞘氨醇 C<sub>1</sub> 上的羟基与磷酸胆碱 (或磷酸乙醇胺) 通过磷酸酯键相连接，鞘氨醇的氨基与脂肪酸通过酰胺键结合而成的磷脂。鞘氨醇和鞘磷脂的结构式分别如下：



天然鞘磷脂分子中，鞘氨醇残基中的碳碳双键以反式构型存在。不同组织器官中，鞘磷脂中的脂肪酸种类有所不同，神经组织中以硬脂酸、二十四碳酸和神经酸 (15-二十四碳烯酸) 为主，而在脾脏和肺组织中则以软脂酸和二十四碳酸为主。

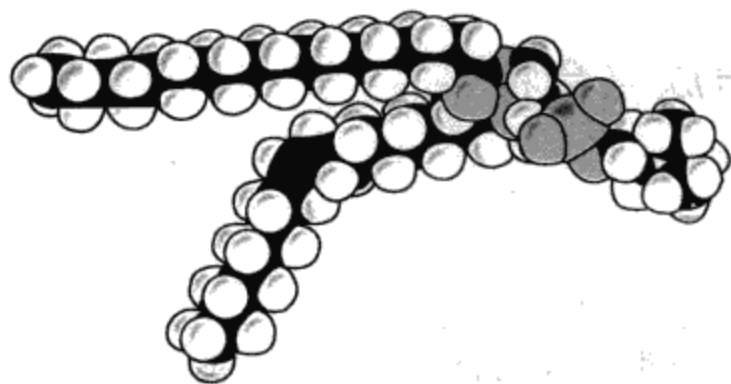
鞘磷脂有两条由鞘氨醇残基和脂肪酸残基构成的疏水性长烃基链，有一个亲水性的磷酸胆碱残基，因此结构上与甘油磷脂类似，也具有乳化性质。鞘磷脂是白色结晶，在空气中不易被氧化。不溶于丙酮及乙醚，而易溶于热乙醇中，这是鞘磷脂与卵磷脂和脑磷脂的不同之处。鞘磷脂是细胞膜的重要成分之一，大量存在于脑和神经组织中。约有 300 种以上的鞘磷脂已在哺乳动物的细胞膜中检测出来。

## 三、磷脂与细胞膜

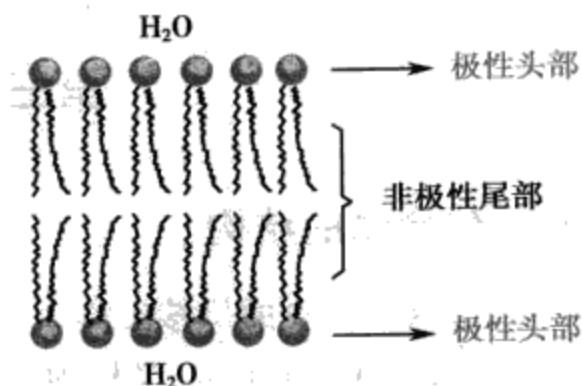
细胞膜是细胞质和外界相隔的一层薄膜，又称为质膜，是细胞的重要组成部分。膜的基本作用是隔开细胞的内外物质和形成界面，同时又要使细胞与外界环境之间有不断的物质、能量与信息的传递。细胞膜的功能与其化学结构密切相关。

细胞膜在化学组成上由脂类、蛋白质、糖、水及金属离子构成，其中脂类和蛋白质是主要成分，构成膜的主体。构成膜的脂类又以磷脂最为丰富，其次是胆固醇和糖脂。磷脂的分子结构具有亲水和疏水两部分，故具有乳化作用。如甘油磷脂 (图 16-1) 有一亲水的偶极离子头部和两条疏水的脂肪酸长链尾部。

磷脂分子在水环境中能自发形成双层结构。极性的头部与水分子之间存在静电引力而面向水相，而疏水性尾部则互相聚集，尽量避免与水接触，以双分子层形式排列，成为热



●图 16-1 甘油磷脂的分子模型

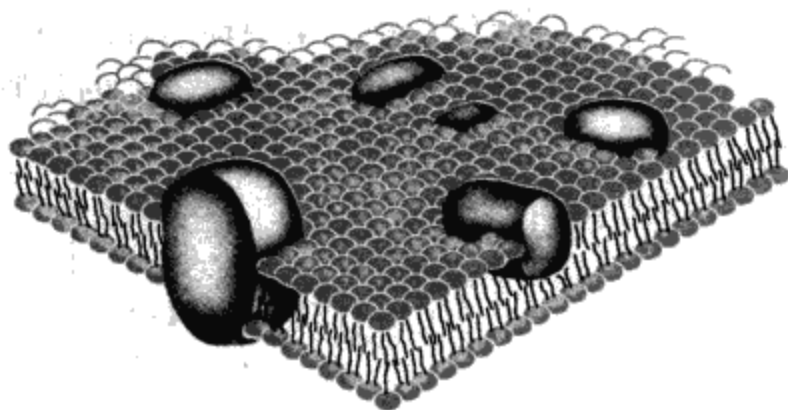


●图 16-2 脂双分子层结构

力学上稳定的脂双分子层（图 16-2）。这种脂双分子层结构是细胞膜的基本构架。

科学家提出过几十种细胞膜结构的模型，其中受到普遍认可的是由 S. J. Singer 和 G. Nicolson 在 1972 年提出的流体镶嵌模型（fluid mosaic model）。其基本内容是：膜的结构是以液态的脂质双分子层为基架，其中镶嵌着可以移动的具有各种生理机能的蛋白质。流动的膜脂双分子层构成了膜的连续体，而蛋白质分子像一群岛屿一样无规则地分散在膜脂的“海洋”中。该模型的特点是强调了膜的流动性和膜的不对称性。膜的流动性是指膜脂的流动性和膜蛋白的运动性。膜脂双分子层在常温下处于液晶状态，其脂类分子能进行水平移动，或者内外侧迁移运动；脂类分子的脂肪酸链也可振荡和旋转运动。膜的不对称性是指组成膜的物质分子排布是不对称的。组成膜的蛋白质一般都是球蛋白，有的蛋白质分子镶嵌在磷脂双分子层表面，其疏水部分填入脂类双分子层内，亲水部分露在表面；有的蛋白质分子全部嵌入内部；有的贯穿整个膜，在膜的内外两侧露出一部分（图 16-3）。

细胞膜适宜的流动性对维护膜的功能也是一个极为重要的条件，物质运输、细胞识别、细胞融合、细胞表面受体功能调节等都与脂双层分子的流动性相关，如红细胞膜具有相当大的流动性才能使膜有变形能力，从而穿越毛细血管进行氧的运输。影响细胞膜流动性的因素主要有膜本身的组分、遗传因子及环境的理化因素（如温度、pH 值、离子强度、药物等）。以下仅从膜脂组成成分的影响加以简介。



●图 16-3 细胞膜的流体镶嵌模型

1. 磷脂分子中脂肪酸链的不饱和程度和长度是影响细胞膜流动性的重要因素。不饱和和脂肪酸的碳链在碳碳双键处发生弯曲，使磷脂分子中两条脂肪碳链尾部难以相互靠拢，彼此排列较松散，降低膜脂分子间排列的有序性，从而增加了膜的流动性。此外，脂肪酸链的长度也与流动性有关，短链能降低脂肪酸链尾部彼此相互作用，而使膜的流动性大。因此，膜脂所含脂肪酸的碳链越长或饱和程度越高，脂类运动性越小，膜的流动性越小。

2. 膜的流动性与卵磷脂和鞘磷脂在膜中含量的比例有关。哺乳动物中，卵磷脂和鞘磷脂的含量约占整个细胞的 50%，二者在膜中都处于流动状态，但鞘磷脂的黏度比卵磷脂的黏度大 5~6 倍，因此鞘磷脂含量高则流动性低。衰老和动脉粥样硬化，都伴随着卵磷脂与鞘磷脂比值的降低。

此外，胆固醇既对膜流动性有调节作用，又能加强膜脂双层的稳定性。细胞正常代谢能够维持膜的流动性在适宜的水平，使其表现出正常的生理功能，若流动性超出了正常范围，细胞将发生病变。例如恶性淋巴瘤和白血病患者淋巴细胞膜的流动性比正常情况下要



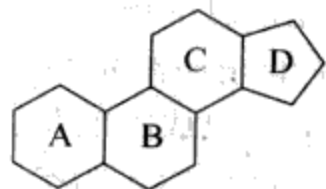
高得多，而遗传性镰状细胞型贫血患者的红细胞膜的流动性明显比正常人的要低。

### 第三节 甾族化合物

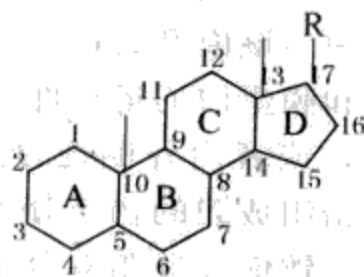
#### 一、甾族化合物的结构

##### (一) 甾族化合物的母核结构

甾族化合物 (steroids) 又称为甾体化合物或类固醇化合物，是一大类广泛存在于动植物体的且具有重要生理活性的天然产物，它主要包括甾醇、胆甾酸和甾体激素等。甾族化合物在结构上的共同特点是，它们都含有一个环戊烷并氢化菲的骨架，其四个环自左至右分别标注为 A、B、C、D 环，环上的碳原子有固定的编号顺序。大多数甾族化合物在其母体结构的 10 位和 13 位上连有甲基，称为角甲基，在 17 位上有不同长度的碳链或含氧取代基。“甾”字很形象地表示了甾族化合物基本结构的特点，其中的“田”表示四个互相耦合的环，“卅”则象征环上的三个取代基。



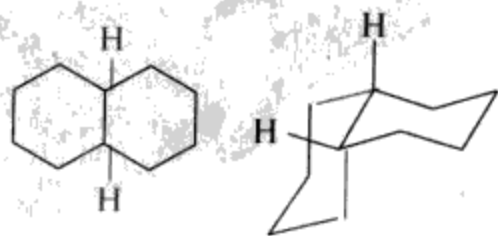
环戊烷并氢化菲



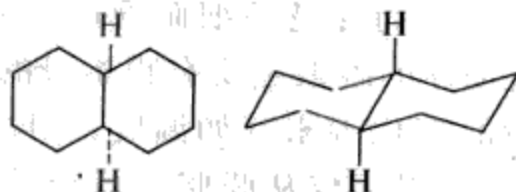
甾族化合物基本骨架及编号顺序

##### (二) 甾族化合物的立体结构

甾族化合物骨架中环与环之间的耦合方式与十氢化萘相似。十氢化萘有顺反两种异构体，两环公用的两个碳原子上的氢原子处于环平面同侧的称为顺十氢化萘，处于异侧的称为反十氢化萘。



顺-十氢化萘 (ea 耦合)



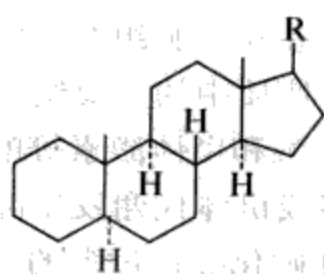
反-十氢化萘 (ee 耦合)

十氢化萘的优势构象是由两个椅式环己烷耦合而成。若将一个环当作另一个环的两个取代基，则顺十氢化萘中的两个环以 ea 键耦合，反十氢化萘中的两个环以 ee 键耦合。

天然的甾族化合物中，B 环与 C 环之间总是反式耦合 (以 B/C 反表示)，相当于反式十氢化萘的构型，C 环与 D 环之间也几乎都是反式耦合，只是 A 环与 B 环之间有顺式耦合，也有反式耦合。

根据  $C_5-H$  构型的不同，甾族化合物可分为  $5\beta$ -系和  $5\alpha$ -系两大类。A 环和 B 环顺式耦合， $C_5$  上的氢原子与角甲基在环平面同侧，称为  $5\beta$ -系甾族化合物， $C_5-H$  用实线表示；A 环和 B 环反式耦合， $C_5$  上的氢原子与角甲基在环平面异侧，称为  $5\alpha$ -系甾族化合物， $C_5-H$  用虚线表示。 $5\beta$ -系和  $5\alpha$ -系甾族化合物中的 A、B 和 C 三个六元环的碳架通常均是椅式构象，D 环为五元环，它具有半椅式构象，D 环取何种构象，取决于 D 环上的取代基及其位置。 $5\alpha$ -系甾族化合物和  $5\beta$ -系甾族化合物一般分别书写成下列结构形式，以此区别  $5\alpha$ -系与  $5\beta$ -系甾族化合物。

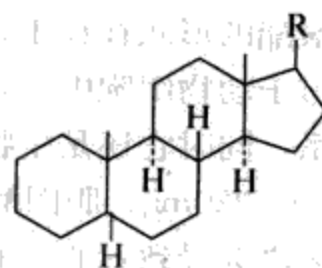


5 $\alpha$ -系

A/B 反 (ee 耦合)

B/C 反 (ee 耦合)

C/D 反 (ee 耦合)

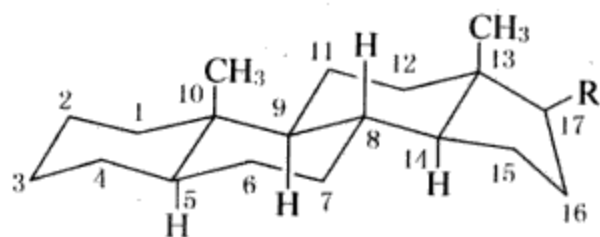
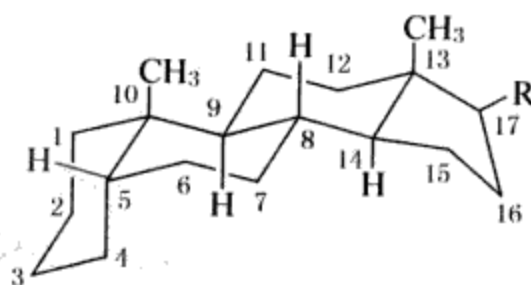
5 $\beta$ -系

A/B 顺 (ea 耦合)

B/C 反 (ee 耦合)

C/D 反 (ee 耦合)

若用构象式表示 5 $\alpha$ -系和 5 $\beta$ -系甾族化合物, 可分别用下列构象式表示:

5 $\alpha$ -系5 $\beta$ -系

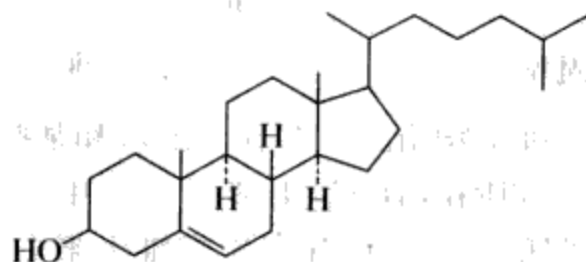
甾环碳架上所连的原子或基团在空间有不同的取向, 其构型规定如下: 凡与角甲基在环平面异侧的取代基称为  $\alpha$  构型, 用虚线表示; 与角甲基在环平面同侧的取代基称为  $\beta$  构型, 用实线表示。

## 二、甾醇类

甾醇 (sterols) 又称为固醇, 常以游离状态或以酯或以苷的形式广泛存在于动物和植物的体内。甾醇可依照来源分为动物甾醇及植物甾醇两大类。天然的甾醇在 C<sub>3</sub> 上有一个羟基, 并且绝大多数都是  $\beta$  构型。

### (一) 胆固醇

胆固醇 (cholesterol) 是一种动物甾醇, 又称胆甾醇, 最初是在胆结石中发现的一种固体醇, 因此而得名。胆固醇的分子式为 C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O, 其结构特点是: C<sub>3</sub> 上有一个  $\beta$  羟基, C<sub>5</sub> 与 C<sub>6</sub> 之间有一个碳碳双键, C<sub>17</sub> 连着一个 8 碳原子的烷基侧链。胆固醇的结构式如下:



胆固醇

胆固醇是一种无色或略带黄色的结晶, 熔点为 148.5℃, 难溶于水, 易溶于热乙醇、乙醚和氯仿等有机溶剂。胆固醇分子中有一个碳碳双键, 它可以与卤素等发生加成反应, 也可以催化加氢生成二氢胆固醇。胆固醇分子中的羟基可酰化形成酯, 也可与糖的半缩醛羟基生成苷。将胆固醇的氯仿溶液与乙酸酐及浓硫酸作用, 即呈现红色→紫色→褐色→绿色的系列颜色变化, 此反应是化学鉴别甾醇化合物的一种方法。

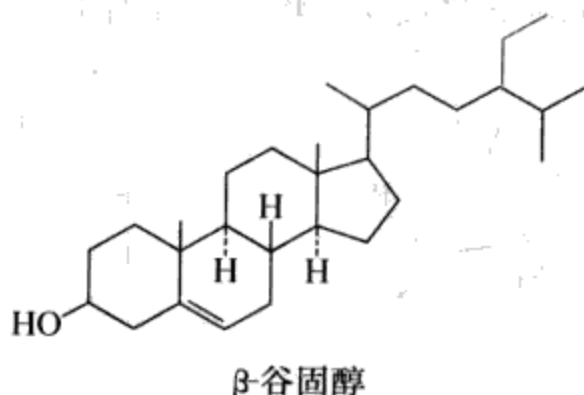




胆固醇大多以脂肪酸酯的形式存在于动物体内，蛋黄、脑组织、肝脏等动物内脏中含量最丰富。胆固醇广泛分布于动物细胞中，它是细胞膜脂质中的重要组分，生物膜的流动性和通透性与它有着密切关系，同时它还是生物合成胆甾酸和甾体激素等的前体。正常人血液中每 100mL 含总胆固醇 110~220mg。胆固醇摄取过多或机体代谢发生障碍时，就会从血清中沉积在动脉血管壁上，久之会导致冠心病和动脉粥样硬化症；过多的胆固醇从胆汁中析出沉淀则是形成胆固醇系结石的基础。近期有学者认为，体内长期胆固醇偏低会诱发癌症。所以，既要给机体提供足够的胆固醇来维持机体的正常生理功能，又要避免摄入过量。

## (二) $\beta$ -谷固醇

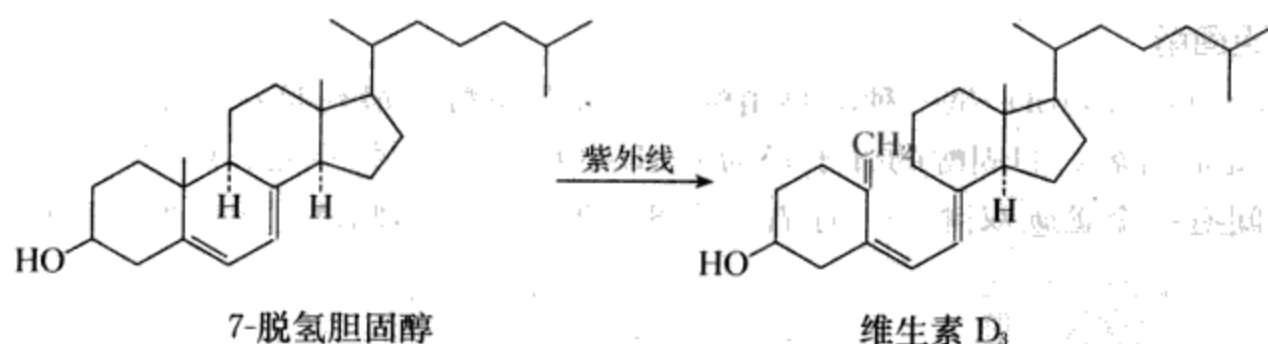
$\beta$ -谷固醇 ( $\beta$ -sitosterol) 是一种植物甾醇，是植物细胞的重要组分。与胆固醇在结构上的差异仅是在  $C_{24}$  位上多个乙基，分子式为  $C_{29}H_{50}O$ 。 $\beta$ -谷固醇的结构式如下：



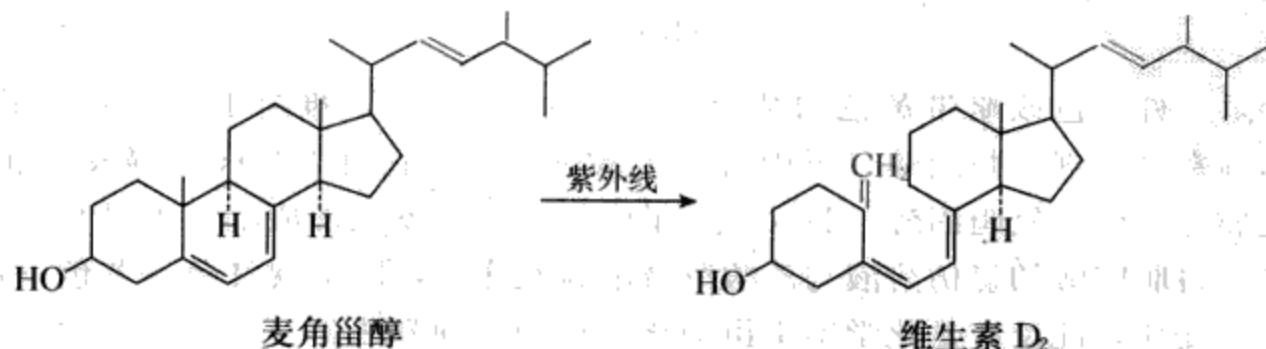
$\beta$ -谷固醇在人体肠道中不被吸收，在饭前服用可抑制肠道黏膜对胆固醇的吸收，从而降低血中胆固醇含量，因此可作为治疗高胆固醇血症和预防动脉粥样硬化症的药物。人参、山里红、巴豆、无花果叶等很多植物中都含有  $\beta$ -谷固醇。

## (三) 7-脱氢胆固醇和麦角固醇

7-脱氢胆固醇 (7-dehydrocholesterol) 是动物甾醇，分子式为  $C_{27}H_{44}O$ ，与胆固醇在结构上的差异是  $C_7$  与  $C_8$  之间多了一个碳碳双键。在肠黏膜细胞内，胆固醇经酶催化氧化成 7-脱氢胆固醇，它由血液运送到人体皮肤中，经紫外线照射， $C_{10}$  上的角甲基活化，使 B 环在  $C_9$  和  $C_{10}$  之间断裂开环，形成维生素  $D_3$  (Vitamin  $D_3$ )。因此常作日光浴是获得维生素  $D_3$  的最简易方法。



麦角甾醇 (ergosterol) 是一种植物甾醇，存在于酵母和某些植物中，分子式为  $C_{28}H_{44}O$ 。麦角甾醇分子结构中，比 7-脱氢胆固醇在  $C_{24}$  上多了一个甲基，在  $C_{22}$  和  $C_{23}$  之间多了一个碳碳双键。麦角甾醇在紫外线照射下，B 环开裂生成维生素  $D_2$ 。

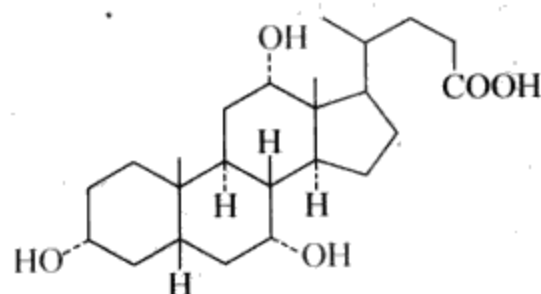




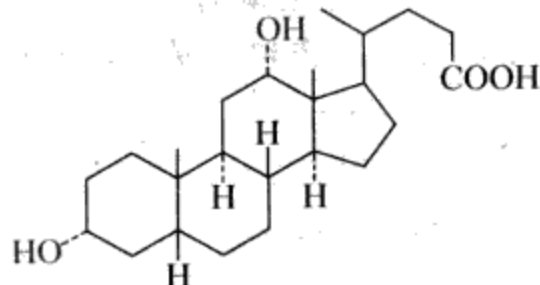
维生素 D 是一类抗佝偻病维生素的总称。目前已知至少有 10 种维生素 D，它们都是甾醇的衍生物，其中活性较高的是维生素 D<sub>2</sub> 和维生素 D<sub>3</sub>。维生素 D<sub>2</sub> 和 D<sub>3</sub> 广泛存在于动物体内。含量最多的是鱼类的肝脏，也存在于牛乳、蛋黄中。它们能促进体内对钙、磷的吸收，维持血液中钙、磷的正常浓度，从而促进骨骼钙化及牙齿生长。缺少维生素 D，会导致钙、磷吸收发生障碍，血液中钙、磷含量下降，影响骨骼、牙齿的正常发育。当严重不足时，婴儿会引起佝偻病，成人则发生软骨病。为了防治佝偻病和软骨病，可适当服用维生素 D，并同时补充钙。适当地接受日光照射，可以促进体内维生素 D 的合成，从而促进钙的吸收。但如果大剂量长期服用维生素 D，则会发生维生素 D 中毒症，表现为血钙过高、软组织异位钙化和动脉硬化等症状。

### 三、胆甾酸

胆甾酸是动物的胆组织分泌的一类甾族化合物，主要有胆酸，脱氧胆酸、鹅脱氧胆酸和石胆酸等几种。它们都属于 5 $\beta$ -系甾族化合物，并且分子结构中含有羧基，故总称为胆甾酸。胆甾酸在人体内可以以胆固醇为原料直接生物合成。至今发现的胆甾酸已有 100 多种，其中人体内重要的是胆酸 (cholic acid) 和脱氧胆酸 (deoxycholic acid)。

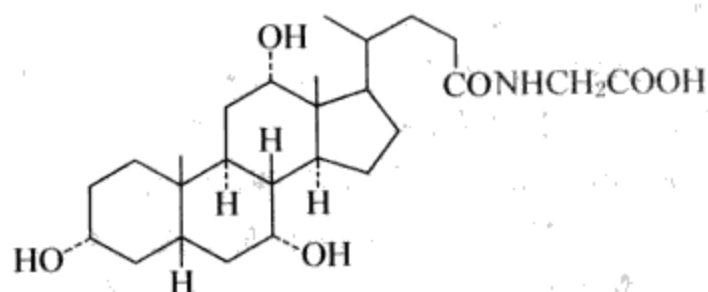


胆酸

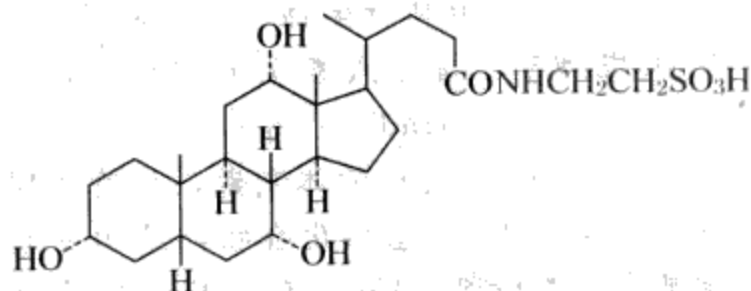


脱氧胆酸

在胆汁中，胆甾酸的羧基与甘氨酸 ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ ) 或牛磺酸 ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ) 中的氨基结合，形成具有酰胺结构的衍生物。这种结合胆甾酸统称为胆汁酸 (bile acid)。甘氨酸胆酸 (glycocholic acid) 和牛磺胆酸 (taurocholic acid) 的结构式如下：



甘氨酸胆酸



牛磺胆酸

在人体及动物小肠的碱性条件下，胆汁酸以其盐的形式存在，称为胆汁酸盐 (bile salt)，简称胆盐。胆汁酸盐分子内部既有亲水性的  $-\text{OH}$  和  $-\text{COONa}$  (或  $-\text{SO}_3\text{Na}$ )，又有疏水性的甾环，这种分子具有乳化作用，能够使脂肪及胆固醇酯等疏水的脂质乳化呈细小微粒状态，增加消化酶对脂质的接触面积，使脂类易于消化吸收。甘氨酸胆酸钠和牛磺胆酸钠的混合物在临床上用于治疗胆汁分泌不足而引起的疾病。

问题 16-2 具有乳化作用的物质的分子结构有什么特点？试举三例说明。



## 四、甾体激素

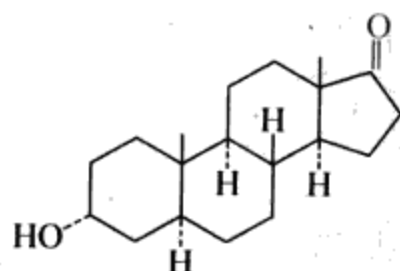
激素(hormone)是由人体各分泌腺所分泌的一类具有调节身体各组织和器官功能的微量化学信息分子。这类内源性的物质其产生量虽很微小,但具有各种重要的生理作用,如控制生长、发育、代谢和生殖等。激素分泌不足或过剩都会引起机能代谢障碍。

已发现人和动物的激素有几十种,按其化学结构可分为两大类:一类是含氮的激素,如胰岛素、促肾上腺皮质激素、甲状腺素和催产素等;另一类是甾体激素(steroid hormone),主要指性激素和肾上腺皮质激素。这里仅介绍甾体激素。

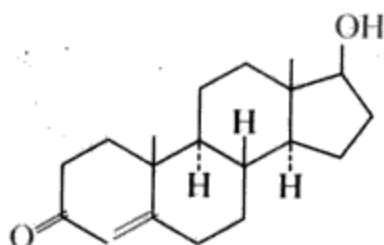
### (一) 性激素

性激素(sex hormone)是性腺(睾丸、卵巢、黄体)所分泌的甾体激素,它们对生育功能及第二性征(如声音、体型)有着决定性的作用。性激素分为雄性和雌性激素两类。

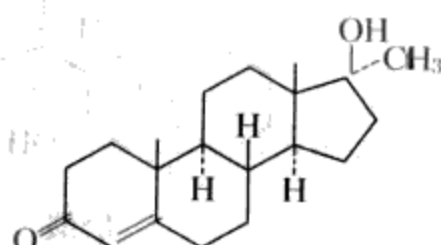
1. 雄性激素(male hormone) 它是由雄性动物睾丸分泌的一类激素。1931年德国生物化学家 A. F. J. Butenandt 从 15000 L 男性尿中分离得到 15mg 结晶雄酮, Butenandt 因在性激素研究方面的开创性工作获得 1939 年 Nobel 化学奖。重要的雄性激素有睾酮(testosterone)、雄酮(androsterone)和雄烯二酮,其中睾酮的活性最高。睾酮为 19 个碳的甾族化合物,  $C_{17}$  位上无碳侧链,而为  $\beta$  羟基。构效关系分析表明,睾酮中  $C_{17}$  上的羟基及其构型与生理活性有密切的联系,若羟基为  $\alpha$  型则无生理活性。



雄酮



睾酮

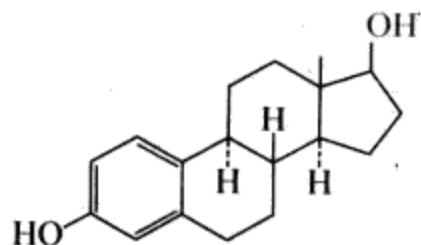


甲基睾酮

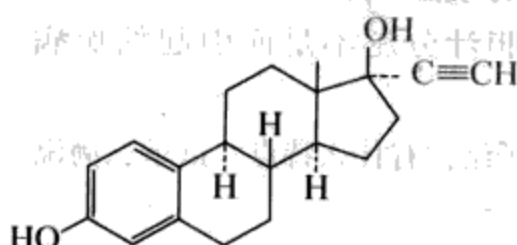
雄性激素具有促进雄性性器官和第二性征的发育、生长以及维持雄性性征的作用,并具有促进蛋白质的合成、抑制蛋白质代谢的同化作用,能够使雄性变得骨骼粗壮,肌肉发达。临床用药多采用其衍生物,如甲基睾酮、睾酮丙酸酯等。

2. 雌性激素 雌性激素主要有两类,一类由成熟的卵泡产生,称为雌激素(estrogen),如雌二醇(estradiol)等;另一类是由卵泡排卵后形成的黄体所产生的,称为孕激素(progestogen),又称黄体激素,如黄体酮(progesterone),也称孕二酮。

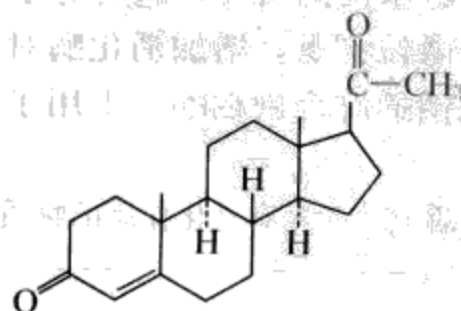
雌二醇属于 18-碳甾族化合物,结构特点是:A 环为苯环,  $C_{10}$  上没有角甲基,  $C_3$  有一个酚羟基,故有酸性,  $C_{17}$  位有羟基,并且此羟基构型不同,生理作用也有很大差异,如  $\beta$ -雌二醇的生理活性比  $\alpha$ -雌二醇强得多,因此,临床上都采用  $\beta$ -雌二醇。雌二醇的主要生理功能是促进子宫、输卵管和第二性征的发育,有助于生育。临床上用于治疗卵巢机能不全所引起的病症,如子宫发育不全、月经失调、更年期障碍等症。此外,雌二醇还具有促进钙和磷沉积的作用,因此可用于防治骨质疏松。



雌二醇



炔雌醇



黄体酮



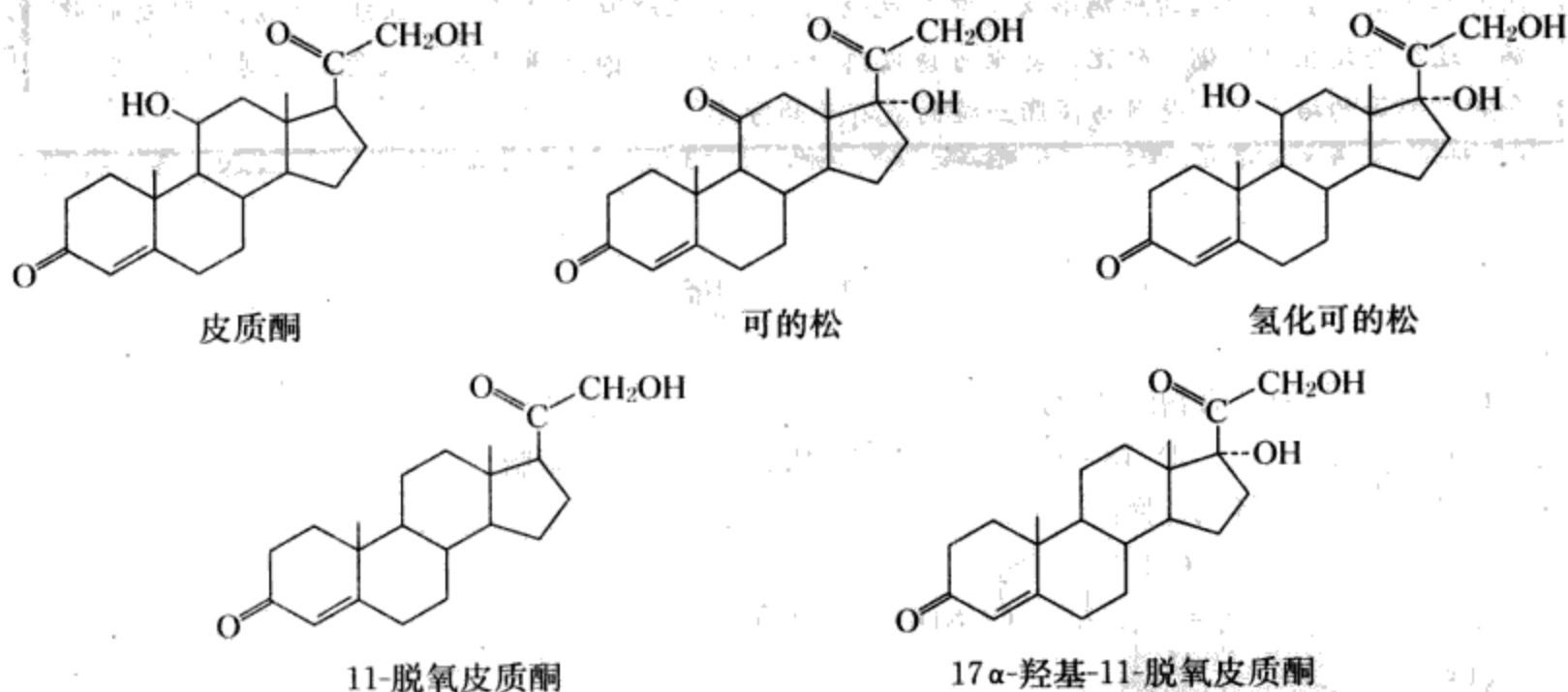
人工合成的炔雌醇 (ethinyl estradiol) 为口服高效、长效的雌激素, 活性比雌二醇高 7~8 倍。临床上用于月经紊乱、子宫发育不全、前列腺癌等治疗。炔雌醇对排卵有抑制作用, 可用作口服避孕药。

黄体酮属于 21-碳甾族化合物,  $C_3$  为酮基,  $C_4$  与  $C_5$  之间有碳碳双键,  $C_{17}$  位上有一个  $\beta$ -乙酰基。黄体酮的主要的生理作用是抑制排卵, 维持妊娠, 有助于胎儿的着床发育。临床上用于治疗习惯性流产、子宫功能性出血、痛经及月经失调等。

黄体酮构效关系表明: 17 位引入  $\alpha$  羟基, 孕激素活性下降, 但羟基成酯则作用增强。在  $C_6$  位引入碳碳双键、甲基或氯原子都使活性增强。因此制药工业上, 以黄体酮为先导化合物, 对其进行结构改造, 先后合成了一系列具有孕激素活性的黄体酮衍生物。

## (二) 肾上腺皮质激素

肾上腺皮质激素 (adrenal cortical hormone) 是肾上腺皮质分泌产生的一大类甾族激素, 它分泌的激素种类很多, 按照它们的生理功能可分为两类: 一类是主要影响糖、蛋白质与脂质代谢的糖代谢皮质激素 (glucocorticoid), 如皮质酮 (corticosterone)、可的松 (cortisone)、氢化可的松 (hydrocortisone) 等; 另一类是主要影响组织中电解质的转运和水的分布的盐代谢皮质激素 (mineralocorticoid), 如 11-脱氧皮质酮、17 $\alpha$ -羟基-11-脱氧皮质酮等。这两类皮质激素均是 21-碳甾族化合物, 结构上的共同特点是:  $C_3$  上有酮基,  $C_4$  和  $C_5$  之间有一个碳碳双键, 即 A 环含有共轭烯酮的结构,  $C_{17}$  上连有一个 2-羟基乙酰基。它们的区别在于,  $C_{11}$  上有无含氧基团和  $C_{17}$  上有无  $\alpha$ -羟基。一般规律是  $C_{11}$  上有含氧基团的肾上腺皮质激素是糖代谢皮质激素,  $C_{11}$  上无含氧基团的为盐代谢皮质激素;  $C_{17}$  上有  $\alpha$ -羟基的, 其生理功能加强。主要皮质激素的化学结构如下。



早在 1855 年, 美国的 T. Addison 医生就发现了肾上腺皮质激素的重要性, 若肾上腺皮质激素分泌不足, 会导致人体极度虚弱, 贫血、恶心, 低血压、低血糖, 皮肤呈青铜色, 这些症状临床上称 Addison 病。

糖代谢皮质激素是一种具有重要生理和药理作用的甾族激素, 它能够促使红细胞、血小板的增生, 对脂肪和蛋白质的代谢也具有调节作用, 并有抗炎症、抗过敏等作用。临床上对风湿性关节炎、风湿热等具有一定的疗效。而盐代谢皮质激素能够促进体内钠离子的保留和钾离子的排出, 维持人体内电解质平衡和体液容量。临床上主要用于治疗钾、钠失调的病症、恢复电解质和水的平衡。

## 自问材料

## 血脂与动脉粥样硬化

血脂是指血浆或血清中的中性脂肪和类脂，它的组成复杂，包括甘油三脂、磷脂、胆固醇及其酯以及游离脂肪酸等。血脂是人体必不可少的营养物质。其来源有两个：一是外源性血脂，从食物摄取的脂类经消化吸收进入血液；二是内源性血脂，由肝、小肠黏膜组织合成后释入血液。正常人血脂在血浆中不是以自由状态存在，而是与血浆中的蛋白质结合，以脂蛋白的形式运输。

血脂代谢异常与动脉粥样硬化 (atherosclerosis) 的发生关系密切，动脉粥样硬化及冠心病人的血脂明显高于正常人。血脂长期过高，血脂及其分解产物，就会逐渐沉积于血管壁上，慢慢形成斑块，导致血管阻塞变窄，形成动脉粥样硬化。当血管壁上的斑块越来越大时，就会减少富含氧气的动脉血流入组织，若累及到冠状动脉，会引起心肌缺血，心绞痛，心肌梗死，即所谓的冠心病；若累及到脑动脉，引起脑中风；若累及到周围动脉，引起周围动脉闭塞，间歇性跛行，甚至下肢坏死，这些疾病均可致残或引起死亡。因此，血脂代谢异常是动脉粥样硬化、冠心病重要的危险因子。

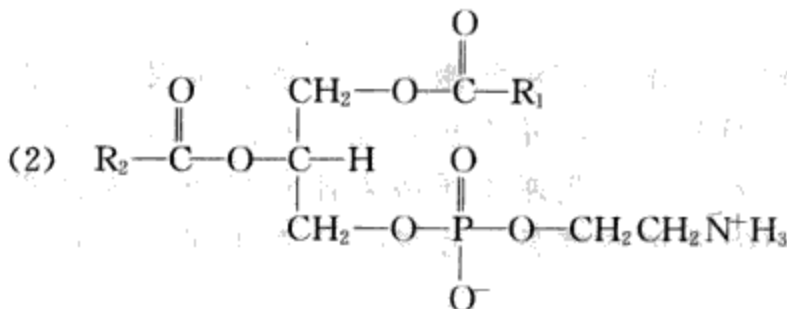
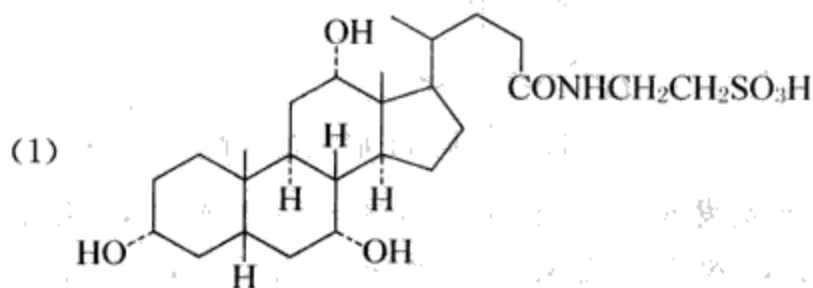
饮食结构对血脂水平有直接影响。人们早已发现，给动物进食脂质，能够形成不同程度的动脉粥样硬化斑块，这些斑块中含有大量胆固醇结晶，其中脂质（胆固醇、三酰甘油）含量随病变的加重而加高。流行病学调查资料也显示，膳食中含饱和脂肪酸和胆固醇多的人群，平均血浆胆固醇水平高，其冠心病的患病率及发病率也较高。血浆三酰甘油过多，不仅能形成脂肪肝及肥胖病，还容易发生动脉粥样硬化，甚至可诱发急性心肌梗死。因此通过合理饮食，控制动物性脂肪和胆固醇等的摄入量，是预防高脂血症的最有效的方法。

## 习 题

16-3 写出下列化合物的结构式：

(1) 亚油酸      (2)  $18:1\Delta^9$       (3) 胆固醇      (4) 卵磷脂

16-4 命名下列各化合物：



16-5 油脂中脂肪酸的结构有哪些特点？





16-6 比较 $\alpha$ -亚麻酸与 $\gamma$ -亚麻酸在结构上的相同和不同点,两者在人体内能否相互转化,为什么?

16-7 何为必需脂肪酸?常见的必需脂肪酸有哪些?

16-8 解释下列化学名词:

(1) 皂化和皂化值 (2) 油脂的酸败和酸值 (3) 油脂的硬化和油脂的碘值

16-9 写出下列反应的反应式:

(1) 磷脂酰胆碱(卵磷脂)的完全水解反应

(2) 胆酸在酶作用下与甘氨酸生成甘氨胆酸

16-10 指出卵磷脂和脑磷脂结构上的主要差别,如何将它们分离?

16-11 根据胆酸结构回答下列问题:

(1) 胆酸所含碳架的名称是什么?

(2) A/B环以什么方式稠合?属于什么系?

(3)  $C_3$ -OH、 $C_7$ -OH 和  $C_{12}$ -OH 各为什么构型?

(刘晓冬)



## 第十七章 氨基酸、多肽和蛋白质

蛋白质是生物体内极为重要的一种生物大分子，它与多糖、脂类和核酸等都是构成生命的基础物质。从最简单的病毒、细菌等微生物直至高等动物，一切生命过程都与蛋白质密切相关，它不仅是细胞的重要组成成分之一，而且还具有多种生物学功能。例如，机体内起催化作用的酶、调节代谢的一些激素以及发生免疫反应的抗体等均为蛋白质。几乎全部生命现象和所有细胞活动最终都是通过蛋白质的介导来表达和实现的，因此没有蛋白质就没有生命。

蛋白质是由氨基酸通过肽键组成的多肽链在空间盘绕折叠而成。由于氨基酸的种类、数目以及排列顺序的差异，可形成种类繁多、结构复杂、生物功能各异的蛋白质。

多肽也是由氨基酸组成，除了作为蛋白质代谢的中间产物外，生物体内还存在一些重要的活性肽，它们通过神经-内分泌等各种作用途径，行使其微妙的通讯功能，是沟通细胞与器官间信息的重要化学信使。

要学习和研究蛋白质及多肽的结构和功能，首先必须掌握氨基酸的结构和性质，本章主要是讲述氨基酸的结构和性质，其次简要介绍肽和蛋白质的基本知识。有关蛋白质的结构和功能的详细内容将在生物化学课程中学习。

### 第一节 氨基酸

氨基酸 (amino acid) 是一类分子中既含有氨基又含有羧基的化合物。根据氨基和羧基的相对位置，氨基酸可分为  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  等类型。自然界中已发现的氨基酸有几百种，但常见蛋白质水解后的氨基酸主要有 20 种。不同来源的蛋白质在酸、碱和酶的作用下可完全水解，得到的最终产物是各种不同  $\alpha$ -氨基酸的混合物，因此  $\alpha$ -氨基酸是组成蛋白质的基本单位。

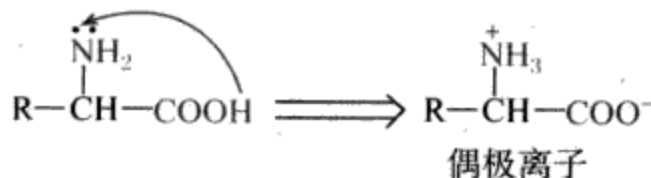
#### 一、氨基酸的结构、分类和命名

组成蛋白质的 20 种氨基酸，除脯氨酸为  $\alpha$ -亚氨基酸外，均属  $\alpha$ -氨基酸，即其氨基和羧基都连接在  $\alpha$ -碳原子上，其结构通式如下（式中 R 代表不同的侧链基团）：



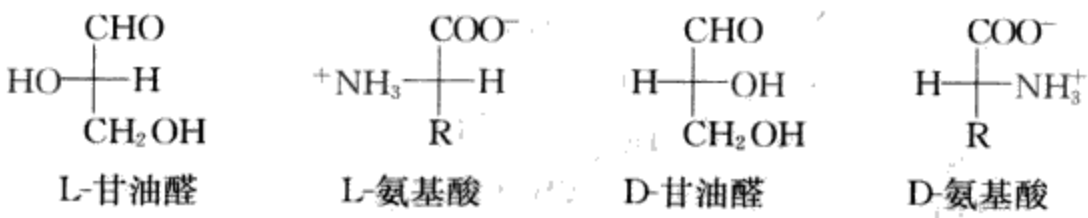
由于氨基酸分子内同时存在酸性基团 ( $-\text{COOH}$ ) 和碱性基团 ( $-\text{NH}_2$ )，它们可相互作用形成内盐，因此氨基酸的物理性质与一般有机化合物不同，多为无色晶体，具有较高熔点，一般在  $200^\circ\text{C}$  以上，且较易溶于水而难溶于极性溶剂。

氨基酸的红外光谱显示，氨基酸在固态只有羧酸根负离子 ( $-\text{COO}^-$ ) 的吸收峰，无游离羧基 ( $-\text{COOH}$ ) 吸收峰；X-射线衍射也显示固态氨基酸分子中的羧基和氨基均呈离子状态。这些科学事实证实固态氨基酸是以偶极离子 (dipolar ions) 的结构形式存在。





除甘氨酸外，其他组成蛋白质的氨基酸分子均具有旋光性，其 $\alpha$ -碳原子为手性碳原子。氨基酸的构型通常采用 D、L 命名法，以甘油醛为参考标准，在 Fischer 投影式中，凡氨基酸分子中 $\alpha$ -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 的位置与 L-甘油醛手性碳原子上—OH 的位置相同者为 L 型，相反者为 D 型：



构成蛋白质的 $\alpha$ -氨基酸均为 L 构型，若用 R、S 标记法，其 $\alpha$ -碳原子除半胱氨酸为 R 构型外，其余皆为 S 构型。

问题 17-1 写出苏氨酸的所有立体构型，标明 D、L 和 S、R 构型，并指出何者为蛋白质中存在的主要构型。

根据 $\alpha$ -氨基酸分子中 R 基团的结构和性质，氨基酸有不同的分类方法，如按 R 基团的结构可分为脂肪族氨基酸、芳香族氨基酸和杂环氨基酸。在医学上，一般根据 $\alpha$ -氨基酸在生理 pH 范围内其侧链 R 基团的极性及其所带电荷的不同，分为 4 类（见表 17-1）：

第一类是 R 基团为非极性或疏水性的氨基酸，它们通常埋藏于蛋白质分子内部。

第二类是 R 基团具有极性但不带电荷的氨基酸，其侧链中含羟基、巯基等极性基团，在生理 pH 状况下不带电荷（在碱性溶液中，酚羟基和巯基可给出质子而带负电荷），并具有一定的亲水性，往往分布在蛋白质分子的表面。

第一类和第二类氨基酸因其分子中各含一个—NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 和—COO<sup>-</sup>，习惯上又称为中性氨基酸。但这类氨基酸由于酸性解离大于碱性解离，故其水溶液并不显中性，大多呈微酸性，pH 略小于 7。

第三类是 R 基团带负电荷的氨基酸（酸性氨基酸）在生理 pH 状况下，其侧链中带有已给出质子的—COO<sup>-</sup>。

第四类是 R 基团带正电荷的氨基酸（碱性氨基酸），在其侧链中常带有易接受质子的胍基、氨基、咪唑基等基团，因此它们在中性和酸性溶液中往往带正电荷。

习惯上，往往根据氨基酸的来源或某些特性而采用俗名。如天冬氨酸源于天门冬植物，甘氨酸因具甜味而得名。常见的 20 种 $\alpha$ -氨基酸的名称、结构及中英文缩写符号见表 17-1。

表 17-1 存在于蛋白质中的 20 种常见氨基酸

名称	三字母 (单字母)	结构式 (偶极离子)	pI
中性氨基酸 (具非极性 R 基的):			
甘氨酸 glycine	Gly (G)	$\begin{array}{c} \text{NH}_3^+ \\   \\ \text{H}-\text{CH}-\text{CO}_2^- \end{array}$	5.97
丙氨酸 alanine	Ala (A)	$\begin{array}{c} \text{NH}_3^+ \\   \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CO}_2^- \end{array}$	6.02
亮氨酸* leucine	Leu (L)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CO}_2^- \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	5.98



续表

名称	三字母 (单字母)	结构式 (偶极离子)	pI
异亮氨酸* isoleucine	Ile (I)		6.02
缬氨酸* valine	Val (V)		5.97
脯氨酸 proline	Pro (P)		6.48
苯丙氨酸* phenylalanine	Phe (F)		5.48
甲硫(蛋)氨酸* methionine	Met (M)		5.75
中性氨基酸 (不带电荷而具极性 R 基):			
丝氨酸 serine	Ser (S)		5.68
谷氨酰胺 glutamine	Gln (Q)		5.65
苏氨酸* threonine	Thr (T)		5.60
半胱氨酸 cysteine	Cys (C)		5.07
天冬酰胺 asparagine	Asn (N)		5.41
酪氨酸 tyrosine	Tyr (Y)		5.66
色氨酸* tryptophane	Trp (W)		5.89
酸性氨基酸:			
天冬氨酸 aspartic acid	Asp (D)		2.98
谷氨酸 glutamic acid	Glu (E)		3.22



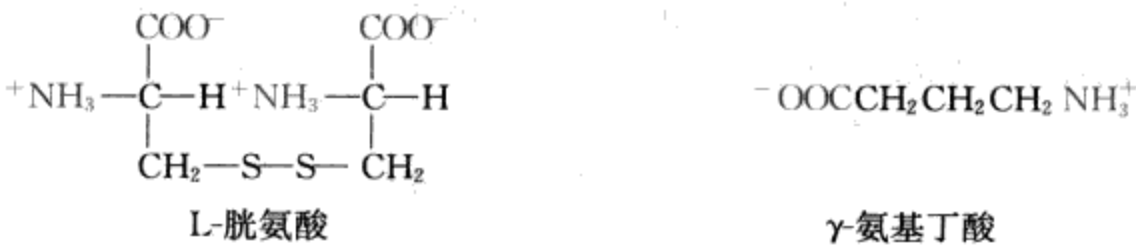
续表

名称	三字母 (单字母)	结构式 (偶极离子)	pI
碱性氨基酸:			
赖氨酸* lysine	Lys (K)	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \overset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{CO}_2^-$	9.74
精氨酸 arginine	Arg (R)	$\text{H}_2\text{N} - \overset{\text{NH}_2^+}{\underset{ }{\text{C}}} - \text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \overset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{CO}_2^-$	10.76
组氨酸 histidine	His (H)	$\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CO}_2^- \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array} \text{NH}_3^+$	7.59

\* 为营养必需氨基酸

有些氨基酸在人体内不能合成或合成数量不足，必须由食物蛋白质补充才能维持机体正常生长发育，这类氨基酸称为营养必需氨基酸，主要有 8 种（表 17-1 中标有 \* 者）。此外，组氨酸和精氨酸在婴幼儿和儿童时期因体内合成不足，也需依赖食物补充一部分。

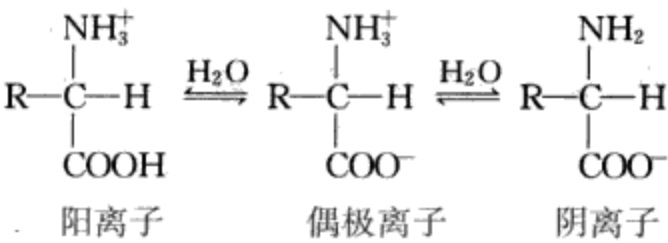
自然界中还发现大量以各种形式分布于植物、细菌和动物体内的修饰氨基酸和非蛋白质氨基酸，它们大多为 α-氨基酸的衍生物，如胱氨酸是由两分子半胱氨酸氧化而成；也有些是 β-氨基酸、γ-氨基酸或 δ-氨基酸，还发现 D 型氨基酸。如鸟氨酸和瓜氨酸是精氨酸的代谢中间体，脑内存在的重要神经递质 γ-氨基丁酸是谷氨酸的脱羧产物，β-丙氨酸是构成泛酸的基本成分。



二、氨基酸的性质

(一) 氨基酸的酸碱性和等电点

氨基酸呈固态时，是以偶极离子结构形式存在。然而，由于氨基酸分子内有两个可解离的基团，一个是酸性的 “—NH<sub>3</sub><sup>+</sup>”，另一个是碱性的 “—COO<sup>−</sup>”，因此氨基酸在水溶液中总是以阳离子、阴离子和偶极离子三种结构形式呈平衡状态。

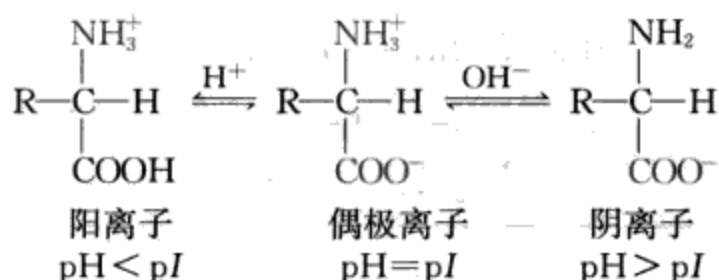


由于氨基酸分子中给出质子的酸性基团和接受质子的碱性基团的数目和能力各异，不同的氨基酸在水溶液中呈现不同的酸碱性。中性氨基酸在水溶液中解离时，由于—NH<sub>3</sub><sup>+</sup>给出质子的能力大于—COO<sup>−</sup>接受质子的能力，因此其水溶液呈弱酸性，即中性氨基酸水溶液并不呈中性，而是略偏酸性。

不同的氨基酸在溶液中主要带何种电荷，取决于溶液的 pH。当调节某一种氨基酸溶

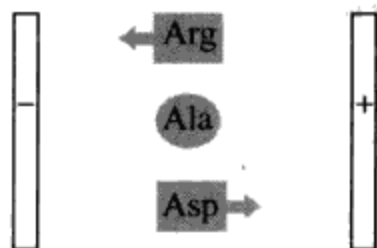


液的 pH 为一定值时, 该种氨基酸刚好以偶极离子形式存在, 在电场中, 既不向负极移动, 也不向正极移动, 即此时其所带的正、负电荷数相等, 净电荷为零, 呈电中性。此溶液的 pH 值称为该氨基酸的等电点 (isoelectric point)。因此, 氨基酸以偶极离子形式存在时, 溶液的 pH 值称为氨基酸的等电点。通常以  $pI$  表示。当氨基酸溶液的 pH 大于  $pI$  时 (如加入碱), 有利于 “ $-\text{NH}_3^+$ ” 的解离, 使溶液中的氨基酸带负电荷的占优势。反之, 当溶液的 pH 小于  $pI$  时 (如加入酸), 有利于 “ $-\text{COO}^-$ ” 与 “ $\text{H}^+$ ” 结合, 使溶液中的氨基酸带正电荷的占优势。

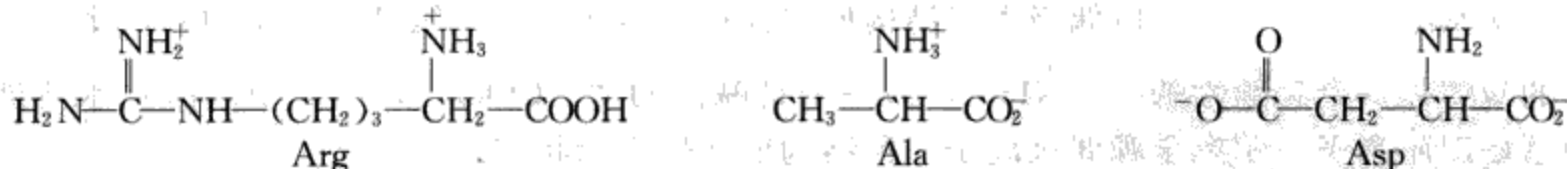


各种氨基酸由于其组成和结构不同, 因此具有不同的等电点。中性氨基酸的等电点小于 7, 一般在 5.0~6.5 之间。酸性氨基酸等电点, 约在 3。碱性氨基酸的等电点在 7.58~10.8。常见的 20 种氨基酸的等电点列于表 17-1。

带电颗粒在电场中总是向其电荷相反的电极移动, 这种现象称为电泳 (electrophoresis)。由于各种氨基酸的相对分子质量和  $pI$  不同, 在相同的 pH 的缓冲溶液中, 不同的氨基酸不仅带电荷状况有差异, 而且在电场中的泳动方向和速率也往往不同。因此, 基于这种差异, 可用电泳技术分离氨基酸的混合物。例如将丙氨酸、天冬氨酸和精氨酸的混合物置于电泳支持介质 (滤纸或凝胶) 中央, 调节溶液的 pH 值至 6.02 (为缓冲溶液) 时, 此时精氨酸 ( $pI=10.76$ ) 带正电荷, 在电场中向负极泳动; 而天冬氨酸 ( $pI=2.98$ ) 带负电荷, 向正极泳动; 丙氨酸 ( $pI=6.02$ ) 在电场中不泳动, 借此可将三者进行分离。下列为三种氨基酸混合物各自在电场中泳动方向示意图。



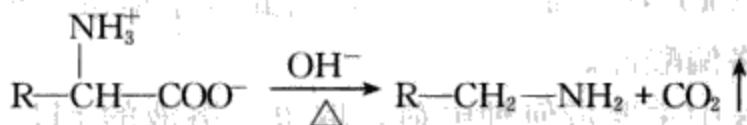
电泳池中的缓冲溶液 pH 值 6.02 时, 上述三种氨基酸存在的主要结构形式分别如下:



问题 17-2 在 pH 为 7.59 的缓冲溶液中, 采用电泳技术分离 Val、Glu、His 三种氨基酸的混合物, 指出三者的带电状况和泳动方向。

## (二) 氨基酸的脱羧反应

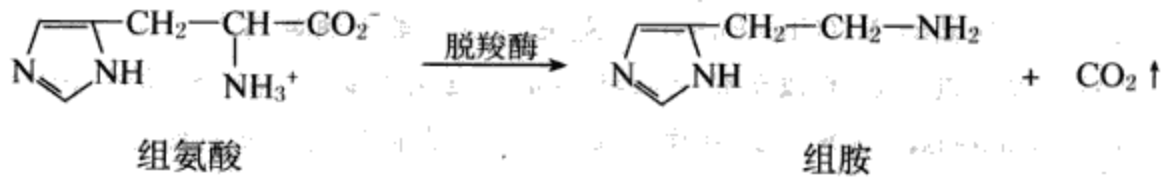
$\alpha$ -氨基酸与氢氧化钡一起加热或高沸点溶剂中回流, 可发生脱羧反应, 失去二氧化碳而得到胺:





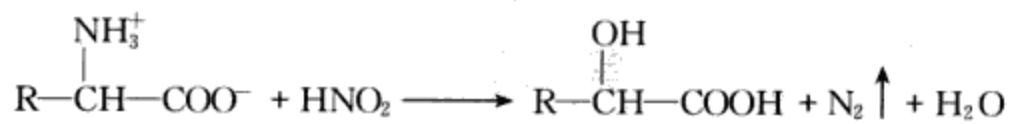


生物体内的脱羧反应是在某些酶的作用下发生，如蛋白质腐败时，精氨酸或鸟氨酸可发生脱羧反应生成腐胺 $[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2]$ ；赖氨酸脱羧可得尸胺 $[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2]$ 。肌球蛋白中的组氨酸在脱羧酶的存在下，可转变成组胺，机体中组胺过量易引起过敏反应。人食入了不新鲜的鱼，有时会发生过敏，这可能就是由于机体内产生了过量的组胺。



### (三) 氨基酸与亚硝酸反应

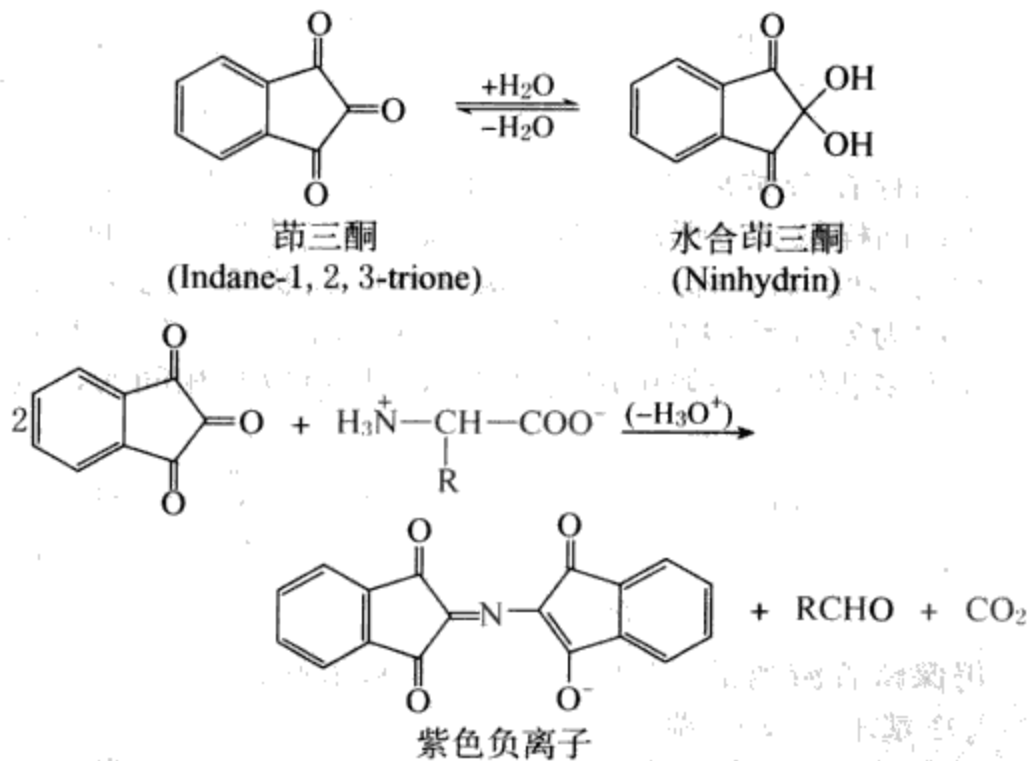
氨基酸与亚硝酸作用，可定量释放氮气，生成 $\alpha$ -羟基酸，脯氨酸分子中含有亚氨基，亚氨基不能与亚硝酸反应放出氮气。



若定量测定反应中所释放出 $\text{N}_2$ 的体积，即可计算出氨基酸的含量，此种方法称为van Slyke氨基氮测定法，常用于氨基酸和多肽的定量分析。

### (四) 氨基酸与茚三酮的显色反应

氨基酸与茚三酮的水合物在乙醇（或丙酮）溶液中共热，可生成蓝紫色的化合物，称为罗曼紫（Ruhemann's purple）。



茚三酮反应广泛用于肽和蛋白质的鉴定或纸层析与薄层层析等的显色。根据 $\alpha$ -氨基酸与水合茚三酮（Ninhydrin）反应所生成蓝紫化合物在570nm有强吸收，可进行比色分析，其吸收强度与氨基酸的含量成正比。因此可作氨基酸的定量分析。亚氨基酸（脯氨酸和羟脯氨酸）呈黄色。

### (五) 氨基酸的紫外吸收性质

酪氨酸、苯丙氨酸和色氨酸等芳香族氨基酸具有紫外吸收特性，均在280nm处有最强的紫外吸收峰。由于大多数蛋白质含有这些氨基酸残基，氨基酸残基数与蛋白质含量成正比，故通过对280nm波长的紫外吸光度的测量可对蛋白质溶液进行定量分析。





## 自读材料

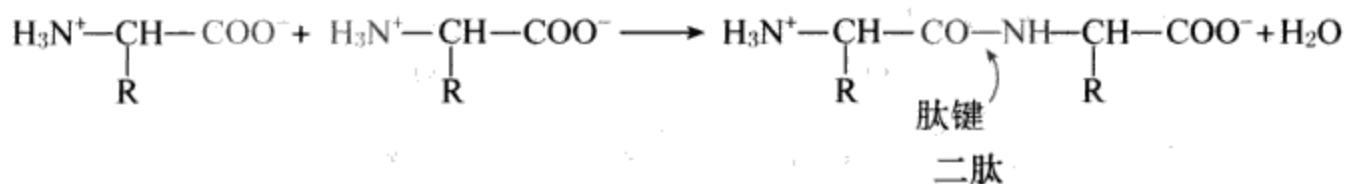
 $\beta$ -甲基-L-丙氨酸与帕金森病

关岛（西太平洋）的夏莫洛（Chamorro）人是关岛和马里亚纳群岛本土人的一个部落，患一种有高发病率的综合征，其症状类似于帕金森病和痴呆症引起的一种肌萎缩性脊髓侧索硬化症（Amyotrophic lateral sclerosis, ALS）。这种综合征是在第二次世界大战期间发现的，该部族由于食物短缺而食用大量含有 $\beta$ -甲基-L-丙氨酸的苏铁属植物种子。动物实验显示，用 $\beta$ -甲基-L-丙氨酸喂猴子，猴子也显露出该综合征的某些特征症状。因此有望通过研究 $\beta$ -甲基-L-丙氨酸的作用机制，进一步了解ALS和帕金森病的病因。

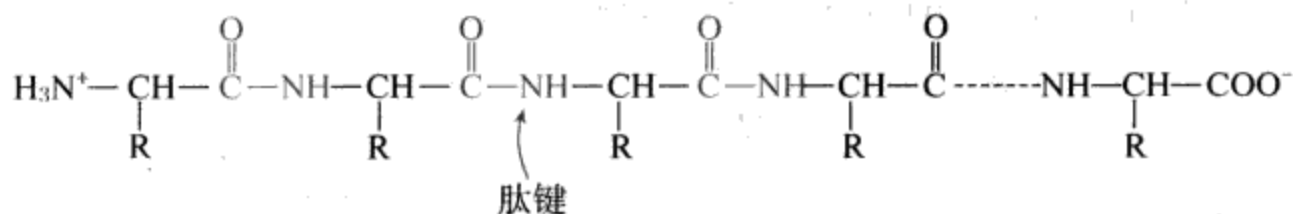
## 第二节 肽

## 一、肽的结构和命名

肽是氨基酸之间通过酰胺键相连而成的一类化合物，肽分子中的酰胺键又称为肽键（peptide bond），二肽可视为一分子氨基酸中的 $-\text{COO}^-$ （一般为 $\alpha\text{-COO}^-$ ）与另一分子氨基酸中的 $\text{NH}_3^+$ （一般为 $\alpha\text{-NH}_3^+$ ）脱水缩合而成。肽也以两性离子的形式存在。

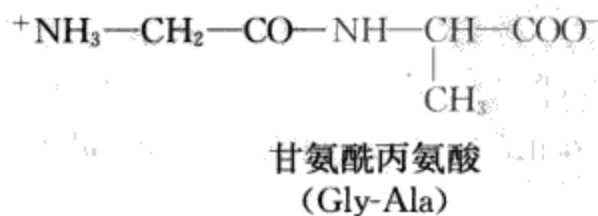
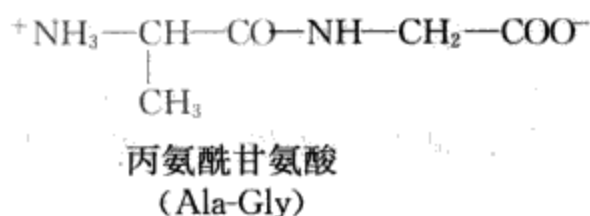


二肽分子的两端仍存在着游离的 $-\text{NH}_3^+$ 和 $-\text{COO}^-$ ，因此它可以再与另一分子氨基酸脱水缩合形成三肽；同样依次可形成四肽、五肽……。十肽以下的称为寡肽（oligopeptide），大于十肽的称为多肽（polypeptide）。氨基酸形成肽后，已不是完整的氨基酸，故将肽中的氨基酸单位称为氨基酸残基（amino acid residue）。虽然也有环肽存在，但绝大多数的肽呈链状，称为多肽链，一般可用通式表示（R可以是相同的，也可以是不同的）：



在肽链的一端仍保留着游离的 $-\text{NH}_3^+$ ，称为氨基末端或N端；而另一端则保留着游离的 $-\text{COO}^-$ ，称为羧基末端或C端。

肽的结构不仅取决于组成肽链的氨基酸种类和数目，而且也与肽链中各氨基酸残基的排列顺序有关。由两种不同的氨基酸（如甘氨酸和丙氨酸）组成二肽时，因连接顺序差异，可形成两种异构体：一种为丙氨酸的 $-\text{NH}_3^+$ 和甘氨酸的 $-\text{COO}^-$ 脱水缩合而成；另一种为甘氨酸的 $-\text{NH}_3^+$ 和丙氨酸的 $-\text{COO}^-$ 脱水缩合而成。肽的命名通常以含C端的氨基酸为母体称为某氨酸，而肽链中其他的氨基酸残基从N端开始依次称某氨酰，置于母体名称之前。也可用英文表示。例如由丙氨酸和甘氨酸构成的两种肽：



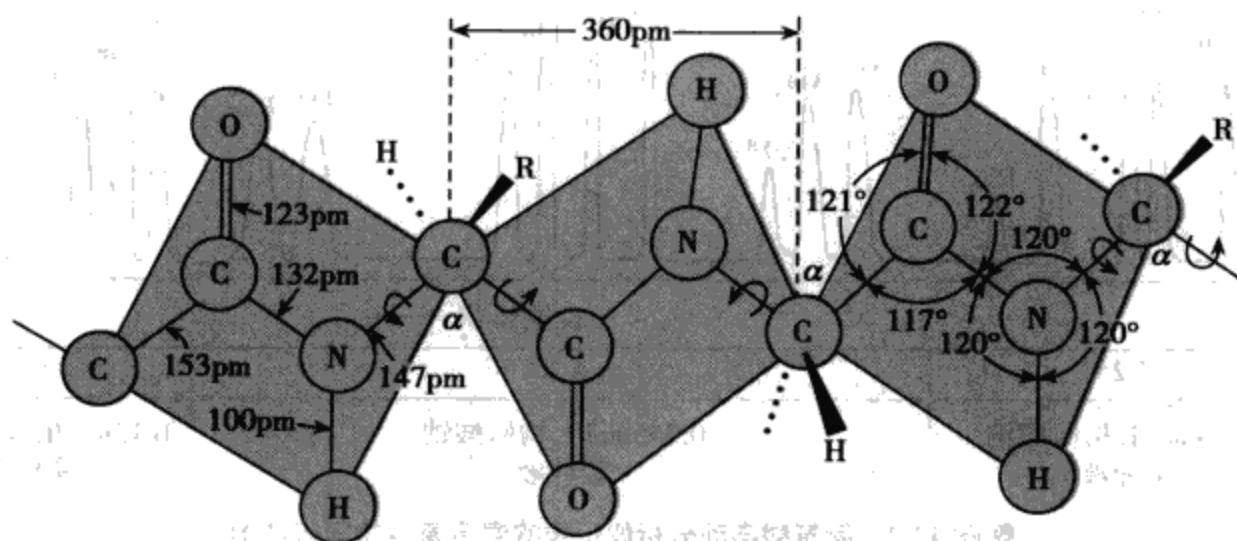
同理，由 3 种不同的氨基酸组成的三肽可有 6 种异构体；由 4 种不同的氨基酸组成的四肽可有 24 种异构体。由许多种氨基酸按不同的顺序排列，可形成大量的异构体，构成自然界中种类繁多的蛋白质和多肽。

问题 17-3 命名下列四肽：Ala-Val-His-Asp。

## 二、肽键平面

多肽分子中构成多肽链的基本化学键是肽键，肽键与相邻两个  $\alpha$ -碳原子所组成的基团 ( $-\text{C}_\alpha-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_\alpha-$ ) 称为肽单元。肽链就是由许多肽单元连接而成，它们构成多肽链的主链骨架。通过对一些简单的肽和蛋白质肽键的 X-射线晶体衍射分析，证明肽单元的空间结构具有以下 3 个显著的特征：

(1) 肽单元是平面结构，组成肽单元的 6 个原子位于同一平面内，这个平面称为肽键平面，如图 17-1 所示（三个平面）。



●图 17-1 肽键平面

(2) 肽键具有局部双键性质，不能自由旋转。肽键中的  $\text{C}-\text{N}$  键长为 132 pm，比相邻的  $\text{C}_\alpha-\text{N}$  单键 (147 pm) 短，而较一般的  $\text{C}=\text{N}$  双键 (127 pm) 长，介于两者之间。这表明羰基的  $\pi$  电子发生离域现象，使肽键具有局部双键性质，因此  $\text{C}-\text{N}$  之间的旋转受到一定的阻碍。

(3) 肽键呈反式构型。由于肽键不能自由旋转，肽键平面上各原子可出现顺反异构现象，与  $\text{C}-\text{N}$  键相连的  $\text{O}$  与  $\text{H}$  或两个  $\text{C}_\alpha$  原子之间一般呈较稳定的反式构型。

肽键平面中除  $\text{C}-\text{N}$  键不能旋转外，两侧的  $\text{C}_\alpha-\text{N}$  和  $\text{C}-\text{C}_\alpha$  键均为  $\sigma$  键，因而相邻的肽键平面可围绕  $\text{C}_\alpha$  旋转，肽链的主链骨架也可视为由一系列通过  $\text{C}_\alpha$  原子衔接的肽键平面所组成。肽键平面的旋转所产生的立体结构可呈现多种状态，从而导致蛋白质分子呈现各种不同的构象。

天然存在的肽分子大小不等，有些是蛋白质降解的片段，有些是具有特殊的生理和药理作用的活性物质，就目前所知的多肽，多数是开链肽，少数为分支开链肽，环状的多肽则非常少见。肽的化学性质在某些方面与氨基酸类似，而各种氨基酸残基的  $\text{R}$  基团则对肽的性质有较大影响。肽与氨基酸一样，也含有  $-\text{COO}^-$  和  $-\text{NH}_3^+$  等基团，因此也以偶极离子形式存在，具有各自的等电点。在水溶液中的酸碱性质，主要取决于侧链可解离的  $\text{R}$



基团的数目和性质。

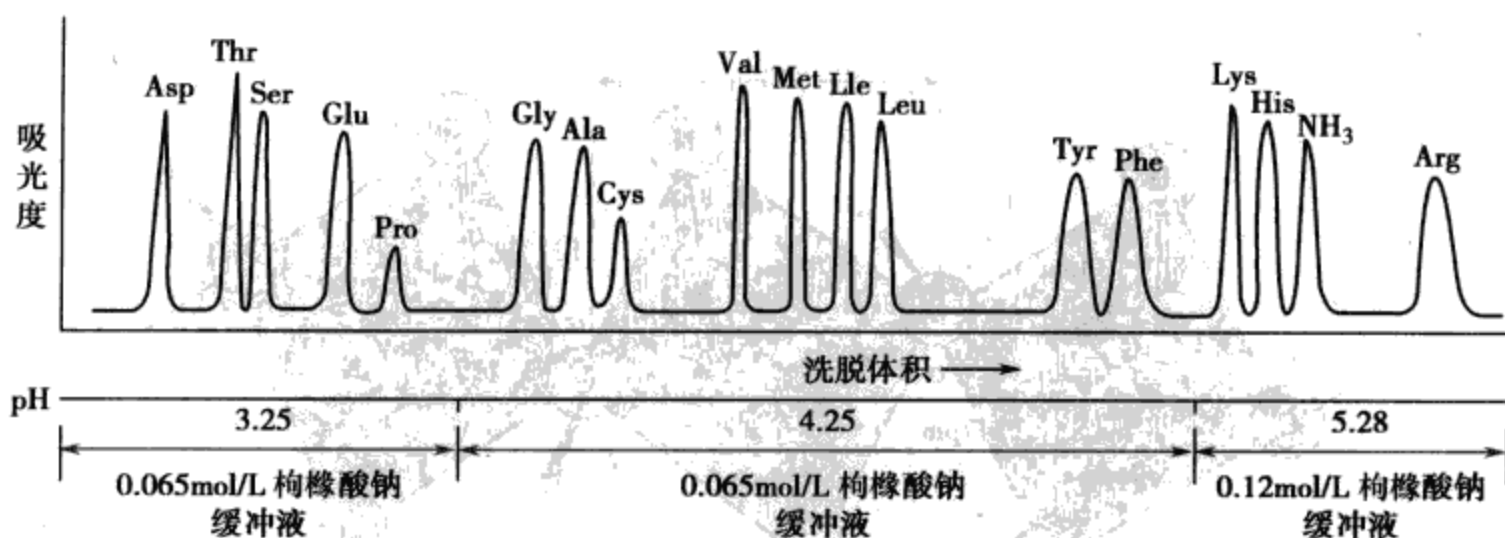
肽也能发生类似于氨基酸所起的反应，如脱羧反应、与亚硝酸反应和酰化反应等，肽也能发生氨基酸的呈色反应。但多肽是由不同氨基酸残基连接而成，它的性质和功能与氨基酸又有明显差异。如三肽以上的多肽能发生缩二脲反应（见第十一章），而氨基酸则无此现象。因此，缩二脲反应被广泛用于肽和蛋白质的定性分析和定量分析。

### 三、多肽的结构测定

测定多肽的结构是一项相当复杂的工作，不但要确定组成多肽的氨基酸种类和数目，还需测出这些氨基酸残基在肽链中的排列顺序。

#### （一）多肽分子中的氨基酸组成和含量分析

测定多肽的组成时，常将多肽用酸彻底水解成游离氨基酸的混合液，采用不同 pH 缓冲溶液，将结构各异的混合氨基酸在氨基酸分析仪上洗脱出来，以确定其组成和含量（图 17-2）。



● 图 17-2 氨基酸自动分析仪记录的混合氨基酸层析结果

至于多肽分子中氨基酸残基的排列顺序，则可借末端残基分析法和部分水解等方法进行测定。

#### （二）肽末端氨基酸残基的分析

末端残基分析法即定性确定肽链中 N-端和 C-端的氨基酸。通常选择一种适当的试剂作为标记化合物使之与肽链的 N-端或 C-端作用，再经肽链水解，则含有此标记物的氨基酸就是链端的氨基酸。标记 N-端的试剂有多种，如异硫氰酸苯酯（phenyl isothiocyanate）、2,4-二硝基氟苯（2,4-dinitrofluorobenzene, DNFB）、丹酰氯（dansyl chloride, DNS-Cl）等。目前广泛采用异硫氰酸苯酯法。

异硫氰酸苯酯可与肽链的 N-端氨基作用生成苯氨基硫甲酰基肽（PTC-肽），然后在有机溶液中与无水 HCl 作用，PTC-肽经关环、水解后能选择性地将 N-端残基以苯乙内酰硫脲氨基酸（phenylthiohydantoin amino acid, PTH-氨基酸）的形式断裂下来，用层析法即可鉴定其为何种氨基酸衍生物。肽段经上述反应后仅失去 1 个 N-端氨基酸残基，残留的肽链可继续与异硫氰酸苯酯作用，如此逐个鉴定出氨基酸的排列顺序。此法称为 Edman 降解法。应用此原理设计的自动氨基酸顺序仪已能测定多达 60 个氨基酸以下的多肽结构。

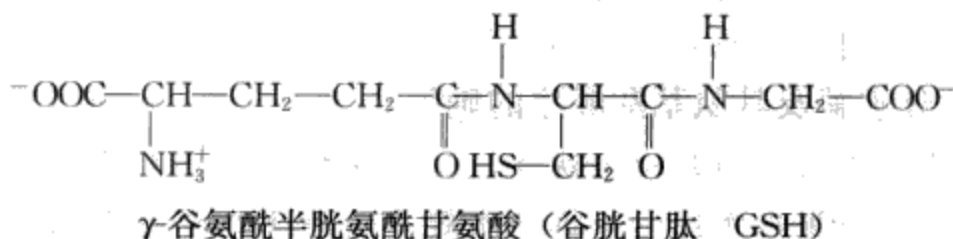




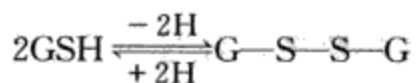
片样肽, 简称内阿片肽, 如  $\beta$ -内啡肽、强啡肽 A 等, 它们结构特点在 N-端的前 4 个氨基酸残基均与脑啡肽相同 (Tyr—Gly—Gly—Phe—)。

分析脑啡肽的结构, 发现其中第一位 Tyr、第三位 Gly 和第四位 Phe 为活性基团, 若这些位置上的氨基酸残基被其他氨基酸残基取代后即失去活性。此外, 脑啡肽常易被氨肽酶和脑啡肽酶所降解, 为了增加脑啡肽的稳定性而不受酶解, 可采用人工合成脑啡肽类似物, 常用 D 型氨基酸 (如 D-Ala) 取代第二位的 Gly, 成为有效的镇痛药物。

谷胱甘肽 (glutathione) 是一种广泛存在于动植物细胞中的三肽, 由 L-Glu、L-Cys 和 Gly 组成。它的结构特点是肽链的 N-端上 Glu 通过它的  $\gamma$ -COO<sup>-</sup> (不是  $\alpha$ -COO<sup>-</sup>) 与 Cys 的  $\alpha$ -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 脱水形成肽键。谷胱甘肽分子中因含有一SH, 故称为还原型谷胱甘肽, 简写成 GSH。



两分子的还原型谷胱甘肽的两个半胱氨酸的—SH 在体内经氧化, 形成二硫键, 构成氧化型谷胱甘肽 (G—S—S—G)。还原型谷胱甘肽在人类及其他哺乳类动物体内可保护细胞膜上含巯基的膜蛋白或含巯基的酶类免受氧化, 从而维持细胞的完整性和可塑性。



在生物体内还存在非蛋白质来源多肽, 组成这些肽的氨基酸有非蛋白质氨基酸, D-型氨基酸, 形成的多肽除链状外尚有环状, 如肌肽和短杆菌肽 A。

由于体内蛋白酶通常是针对肽链中具有 L- $\alpha$ -氨基酸的肽类进行水解, 有其特异性, 而非蛋白质肽类在结构上的变异保护了这些肽类不被体内蛋白酶水解, 这些肽在体内有重要的生理意义, 有的对动植物有毒, 有的具有抗菌性和抗肿瘤等作用。近年来可通过重组 DNA 技术及化学合成等途径制备肽类药物及多肽疫苗, 为现代多肽药物化学的研究开辟了新的领域。

### 第三节 蛋 白 质

蛋白质 (protein) 和多肽均是氨基酸的多聚物, 它们都由各种 L- $\alpha$ -氨基酸残基通过肽键相连。因此在小分子蛋白质与大分子多肽之间不存在绝对严格的分界线, 通常将相对分子质量较大, 结构较复杂的多肽称为蛋白质, 如胰岛素被认为是最小的一种蛋白质。从各种生物组织中提取的蛋白质经元素分析, 发现含有碳、氢、氧、氮; 大多数蛋白质还含有硫; 有些蛋白质含有磷; 少量蛋白质还含有微量金属元素如铁、铜、锌、锰等; 个别蛋白质含有碘。

#### 一、蛋白质的分子结构

蛋白质分子在结构上最显著的特征是在天然状态下均具有独特而稳定的构象。各种蛋白质的特殊功能和活性不仅取决于多肽链的氨基酸组成、数目及排列顺序, 还与其特定的空间构象密切相关, 为了表示蛋白质分子不同层次的结构, 常将蛋白质结构分为一级结构、二级结构、三级结构和四级结构。蛋白质的一级结构又称为初级结构或基本结构, 二

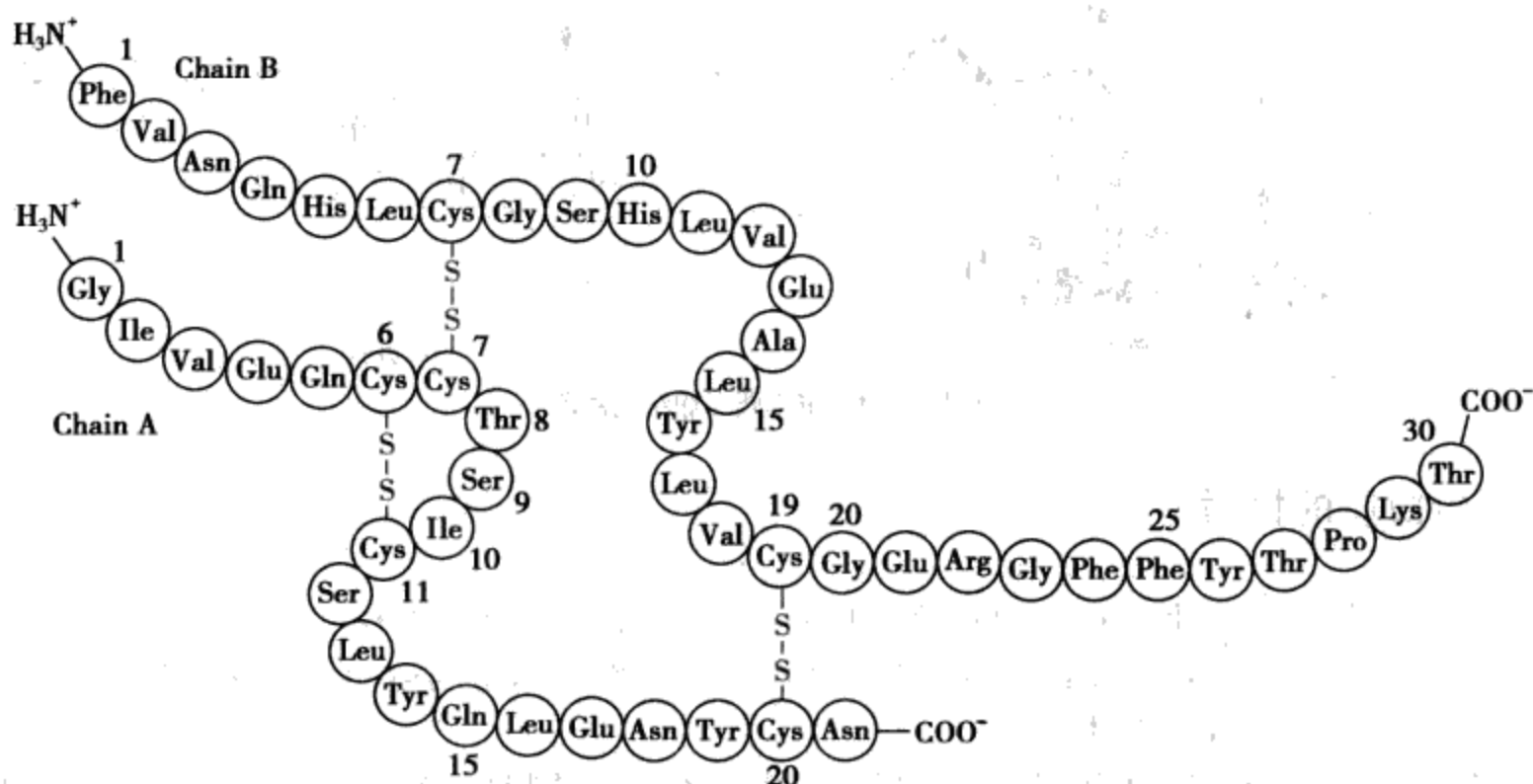




级结构以上属于构象范畴，称为高级结构。

### (一) 一级结构

蛋白质分子的一级结构 (primary structure) 是指多肽链中氨基酸残基的排列顺序，肽键是一级结构中连接氨基酸残基的主要化学键。任何特定的蛋白质都有其特定的氨基酸排列顺序，有些蛋白质分子只有一条多肽链组成，有的蛋白质分子则由两条或多条肽链构成。人胰岛素分子的一级结构如图 17-3 所示。



● 图 17-3 人胰岛素分子的一级结构

人胰岛素由 51 个氨基酸残基组成 A、B 两条多肽链。A 链含 21 个氨基酸残基，N-端为甘氨酸，C-端为天冬酰胺；B 链含 30 个氨基酸残基，其 N-端为苯丙氨酸，C-端为苏氨酸。在 A 链内有一条链内二硫键，A 链与 B 链之间借 2 条链间二硫键相连。不同种属的胰岛素在氨基酸组成及顺序中稍有差异，如在人胰岛素和牛胰岛素中有 3 个氨基酸残基不同，而在人胰岛素与猪胰岛素中仅有 1 个氨基酸残基差异。

### (二) 蛋白质的空间结构

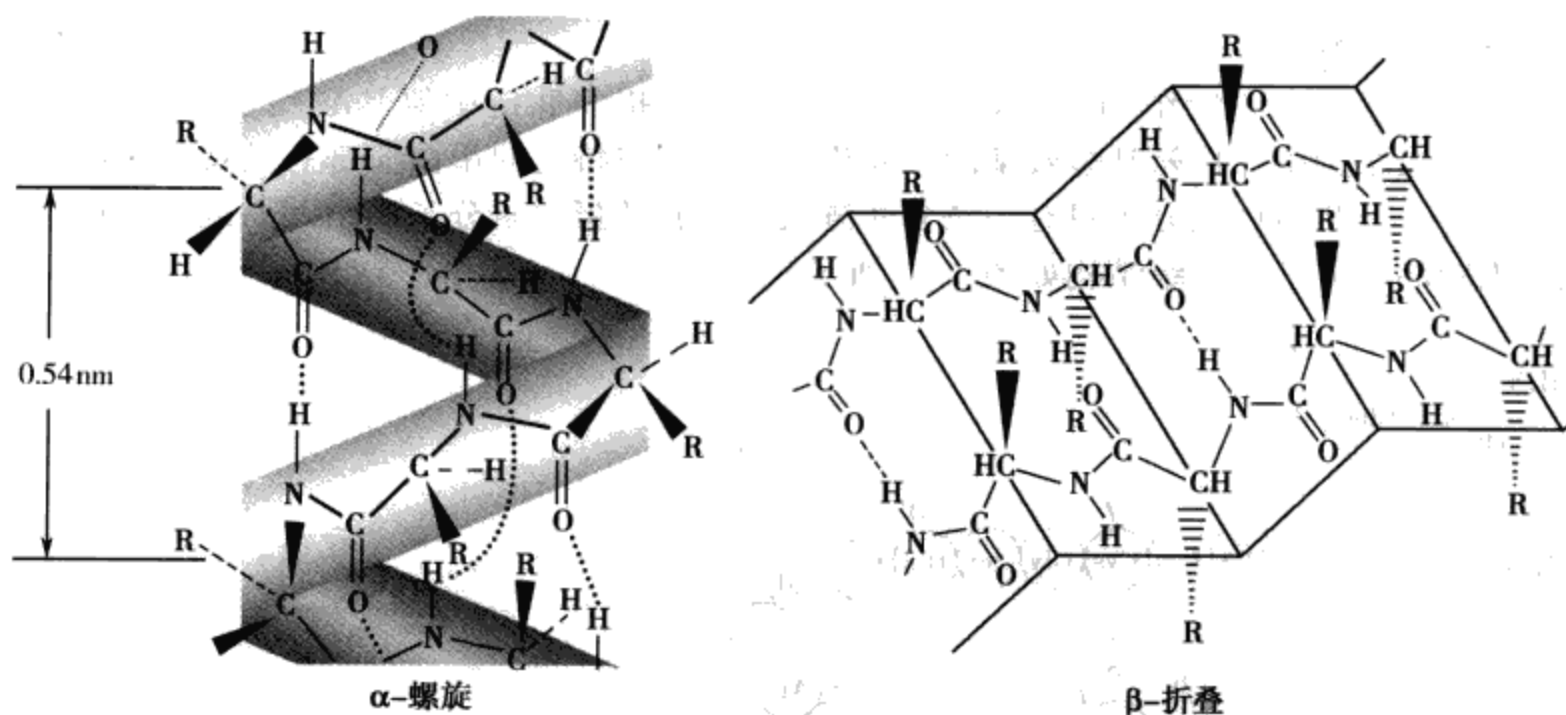
蛋白质空间结构是指多肽链在空间进一步盘曲折叠形成的构象，它包括二级结构、三级结构和四级结构。维系蛋白质构象稳定的主要因素是多肽链中各原子和原子团相互之间的作用力。

具一级结构的多肽链中各肽键平面通过  $\alpha$ -碳原子的旋转形成一定的构象，称为二级结构，二级结构的形成，是借助一个肽键平面中的  $\text{C}=\text{O}$  和另一肽键平面中的  $-\text{NH}-$  之间形成的氢键使肽键平面呈现不同的卷曲和折叠形状，主要有  $\alpha$ -螺旋 ( $\alpha$ -helix) 和  $\beta$ -折叠层 ( $\beta$ -pleated sheet) 等 (图 17-4)。

$\alpha$ -螺旋的形成是由于多肽链中各肽键平面通过  $\alpha$ -碳原子的旋转，围绕中心轴形成一种紧密螺旋盘曲构象，螺旋之间靠氢键维系，而  $\beta$ -折叠层则可借相邻肽段间的氢键将若干肽段结合在一起形成如扇面折叠状片层。由于所有肽键均参与形成链内或链间氢键，因此氢键是维系蛋白质二级结构稳定的最主要的键。

具有二级结构的多肽链在空间盘曲折叠进一步形成完整的蛋白质结构。





● 图 17-4 蛋白质二级结构片段

## 二、蛋白质的性质

蛋白质是高分子化合物，相对分子质量大，其分子颗粒的直径一般在  $1 \sim 100\text{nm}$  之间，属于胶体分散系，因此蛋白质具有胶体溶液的特性。如布朗运动、丁铎尔效应、不能透过半透膜以及具有吸附性质等。

蛋白质分子末端仍具有游离的  $\alpha\text{-NH}_3^+$  和  $\alpha\text{-COO}^-$ ，同时组成肽链的  $\alpha$ -氨基酸残基侧链上还含有不同数量可解离的基团：如赖氨酸的  $\epsilon\text{-NH}_3^+$ 、精氨酸的胍基、组氨酸的咪唑基、谷氨酸的  $\gamma\text{-COO}^-$ 。因此，蛋白质和氨基酸一样，也具有两性解离和等电点的性质。

当蛋白质所带的正、负电荷数相等时，净电荷为零，此时溶液的 pH 值为蛋白质的等电点 (pI)。在等电状态时，不存在电荷相互排斥作用，蛋白质颗粒易聚积而沉淀析出，此时蛋白质的溶解度、黏度、渗透压、膨胀性等都最小。由于蛋白质的两性解离和等电点的特性，它与氨基酸一样也可采用电泳技术进行分离和纯化。

问题 17-4 卵清蛋白 (pI=4.6)、血清白蛋白 (pI=4.9) 和尿酶 (pI=5.0) 的蛋白质混合物在什么 pH 值时进行电泳，其分离效果最佳？

天然蛋白质因受物理因素（如加热、高压、紫外线、X-射线）或化学因素（如强酸、强碱、尿素、重金属盐、三氯乙酸等）的影响，可改变或破坏蛋白质分子空间结构，导致蛋白质生物活性丧失以及理化性质改变，这种现象便称为蛋白质的变性 (denaturation)。蛋白质的变性主要发生空间构象的破坏，并不涉及一级结构的改变。变性后的蛋白质分子形状发生改变，蛋白质溶解度也减小。同时，由于多肽链展开，使酶与肽键接触机会增多，因而变性蛋白质较天然蛋白质易被酶水解。

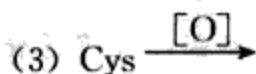
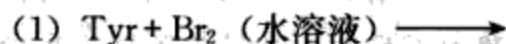
蛋白质变性在实际应用上具有重要意义。临床上常用高温、紫外线和酒精等物理或化学方法进行消毒，促使细菌或病毒的蛋白质变性而失去致病及繁殖能力。临床上急救重金属盐中毒病人，常先服用大量牛奶和蛋清，使蛋白质在消化道中与重金属盐结合成变性蛋白，从而阻止有毒重金属离子被人体吸收。



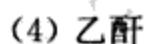
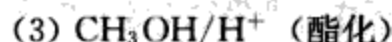
## 习 题

17-5 试写出 Ser 和 Cys 所有可能的立体异构体, 并标明 D、L 构型和 R、S 构型。

17-6 写出下列反应中的反应产物:



17-7 Lys、Asp 和 Ser 与下列试剂反应后的产物是什么?



17-8 脑内存在的重要神经递质  $\gamma$ -氨基丁酸 (GABA) 是由谷氨酸中  $\alpha$ -羧基脱羧后转变而成, 试写出反应式。

17-9 将甘氨酸 ( $\text{pI}=5.97$ )、谷氨酸 ( $\text{pI}=3.22$ )、赖氨酸 ( $\text{pI}=9.74$ ) 分别溶于水中。

(1) 水溶液呈酸性还是碱性?

(2) 氨基酸带何种电荷?

(3) 欲调节溶液 pH 至等电点, 需加酸或加碱? 并写出  $\text{pH}=\text{pI}$  时各氨基酸的结构式。

17-10 如何用化学方法鉴别下列各组化合物?

(1) 苹果酸和组氨酸

(2) 丝氨酸和乳酸

(3) 甘氨酸半胱氨酸和谷胱甘肽

(4) 酪氨酸和酪蛋白

17-11 某三肽 A 用亚硝酸处理后并经部分水解得  $\alpha$ -羟基- $\beta$ -苯基丙酸和二肽 B。将 B 用酸水解可得两种产物 C 和 D, 其中 C 无旋光活性。D 用亚硝酸处理后得到乳酸, 若 C 不处在 A 的 N-端和 C-端, 试写出 A 的名称和三字母缩写结构。

(张鲁雁)

## 第十八章 核 酸

核酸 (nucleic acid) 由瑞士生物学家米歇尔 (Miescher) 于 1869 年首先从脓细胞核中分离得到, 当时被称为“核质” (nuclein), 二十年后, 更名为核酸。核酸的发现为人类提供了解开生命之谜的金钥匙。1944 年, Oswald Avery 经实验证实了 DNA 是遗传的物质基础。1953 年, 沃森 (Watson) 和克里克 (Crick) 提出了 DNA 的双螺旋结构, 巧妙地解释了遗传的奥秘, 并将遗传学的研究从宏观观察进入到分子水平。

1981 年年底, 我国科学工作者用人工方法合成了酵母丙氨酸转移核糖核酸。我国是唯一参加世界人类基因组研究的发展中国家, 这些都标志着我国在核酸领域研究中, 达到了世界先进水平。

核酸和蛋白质一样, 都是生命活动中的生物信息大分子, 由于核酸是遗传的物质基础, 所以又称为“遗传大分子”。生物体的生长、繁殖、遗传、变异和转化等生命现象中, 核酸起着决定性的作用。核酸的作用与核酸的化学结构密切相关, 本章主要介绍核酸的化学组成和分子结构, 为核酸的深入学习打下基础。

### 第一节 核酸的分类

根据分子中所含戊糖的类型不同核酸可分为核糖核酸 (ribonucleic acid, RNA) 和脱氧核糖核酸 (deoxyribonucleic acid, DNA)。DNA 主要存在于细胞核和线粒体内, 它是生物遗传的主要物质基础, 承担体内遗传信息的储存和发布。约 90% 的 RNA 在细胞质中, 而在细胞核内的含量约占 10%, 它直接参与体内蛋白质的合成。

根据在蛋白质合成过程中所起的作用不同 RNA 又可分为三类:

1. 核蛋白体 RNA (ribosomal RNA, rRNA) 又称核糖体 RNA, 细胞内 RNA 的绝大部分 (80%~90%) 都是核蛋白体组织。它是蛋白质合成时多肽链的“装配机”。参与蛋白质合成的各种成分最终必须在核蛋白体上将氨基酸按特定顺序合成多肽链。

2. 信使 RNA (messenger RNA, mRNA) 它是合成蛋白质的模板, 在蛋白质合成时, 控制氨基酸的排列顺序。

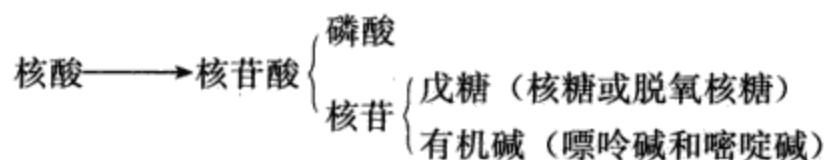
3. 转运 RNA (transfer RNA, tRNA) 在蛋白质的合成过程中, tRNA 是搬运氨基酸的工具。氨基酸由各自特异的 tRNA “搬运” 到核蛋白体, 才能“组装” 成多肽链。

### 第二节 核苷和核苷酸

#### 一、核酸的化学组成

核酸分子中所含主要元素有 C、H、O、N、P 等。其中含磷量为 9%~10%, 由于各种核酸分子中含磷量比较接近恒定, 故常用含磷量来测定组织中核酸的含量。

像蛋白质的基本组成单位是氨基酸一样, 核酸的基本组成单位是核苷酸。核苷酸由核苷和磷酸组成, 核苷由碱基 (basic group) 和戊糖组成。核酸的降解 (经水解) 过程为:



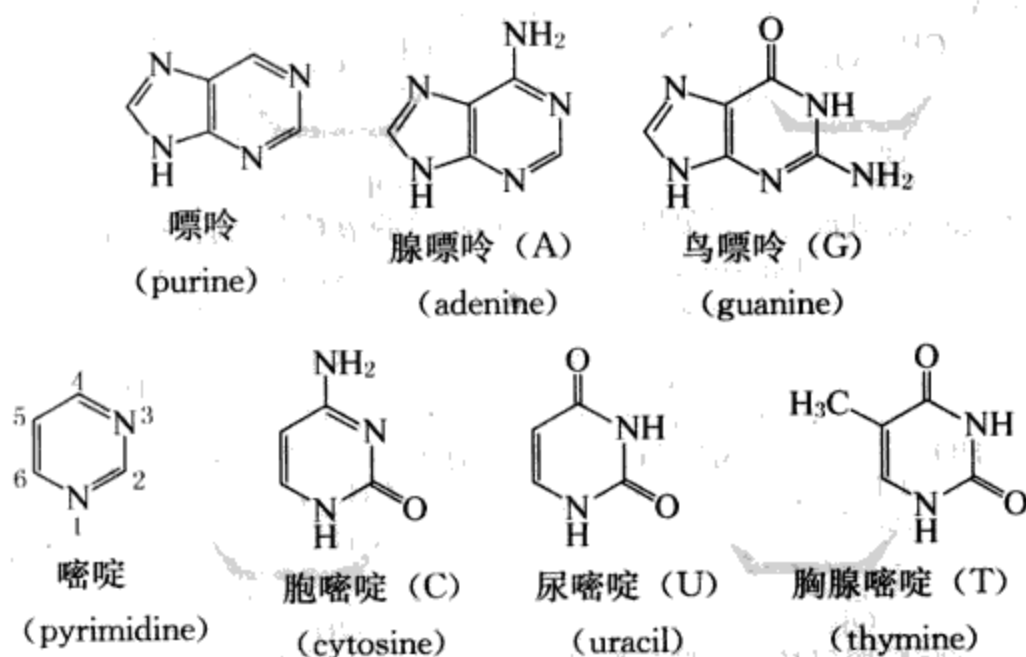
两类核酸水解所得产物列于表 18-1 中。

表 18-1 核酸水解的主要产物

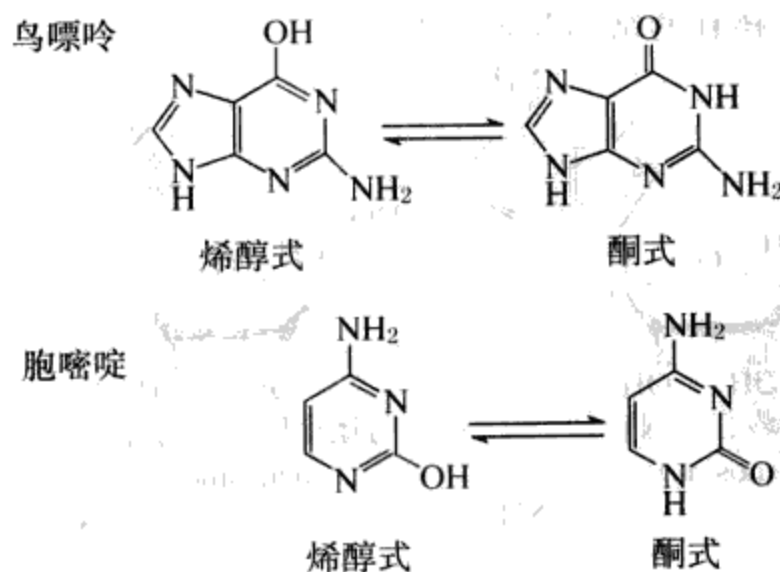
水解产物类别	RNA	DNA
酸	磷酸	磷酸
戊糖	D-核糖	D-2-脱氧核糖
嘌呤碱	腺嘌呤 鸟嘌呤	腺嘌呤 鸟嘌呤
嘧啶碱	胞嘧啶 尿嘧啶	胞嘧啶 胸腺嘧啶

DNA 和 RNA 中所含的嘌呤碱相同，都含有腺嘌呤（adenine）和鸟嘌呤（guanine）。而所含的嘧啶碱不同，两者都含有胞嘧啶（cytosine），RNA 中含有尿嘧啶（uracil）而无胸腺嘧啶（thymine），则 DNA 恰相反。

两类碱基的结构及缩写符号如下：



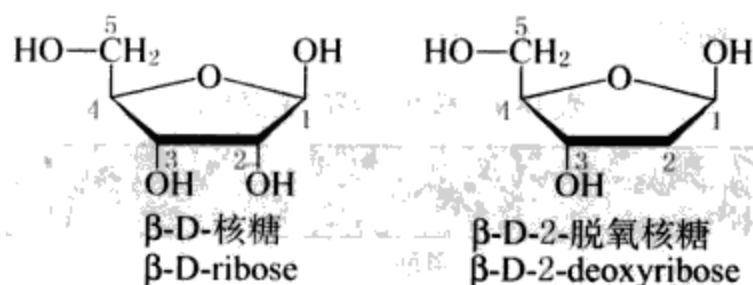
两类碱基均可发生酮式—烯醇式互变。例如：



在生理条件下或者酸性和中性介质中，它们均以酮式为主。

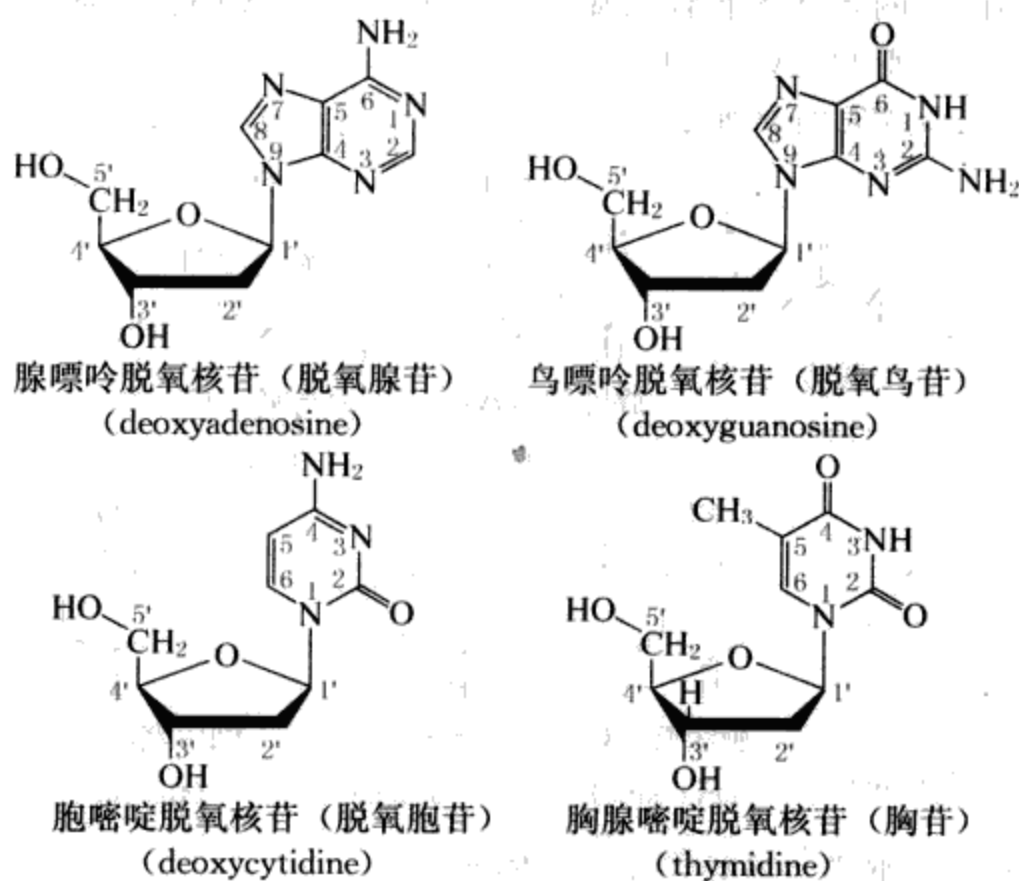
问题 18-1 试写出尿嘧啶和胸腺嘧啶的酮式—烯醇式互变异构体。

核酸中的戊糖有两类，即 D-核糖和 D-2-脱氧核糖，都为  $\beta$ -构型，D-核糖存在于 RNA 中，而 D-2-脱氧核糖存在于 DNA 中。它们的结构及编号如下：

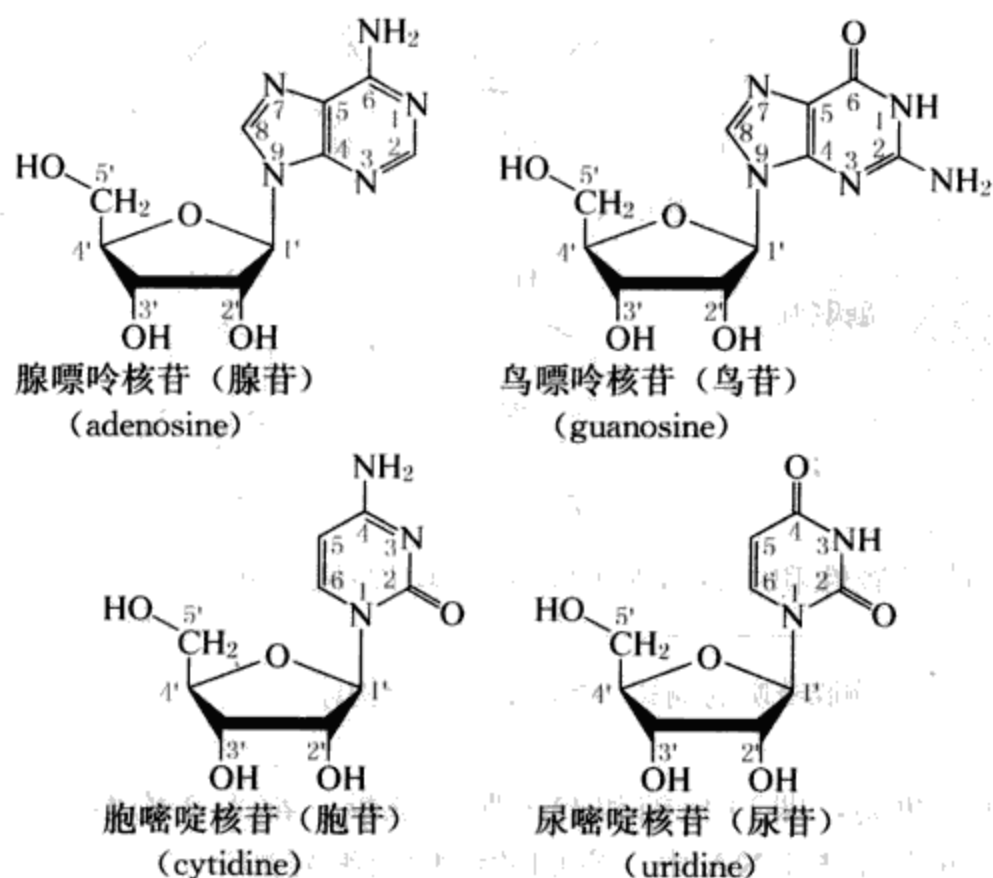


## 二、核苷

核苷 (nucleoside) 是由戊糖 C<sub>1</sub> 上的  $\beta$ -半缩醛羟基与嘌呤碱 9 位或嘧啶碱 1 位氮原子上的氢脱水缩合而成的氮苷。在 DNA 中常见的四种脱氧核糖核苷的结构式及名称如下：



RNA 中常见的四种核苷的结构及名称如下：





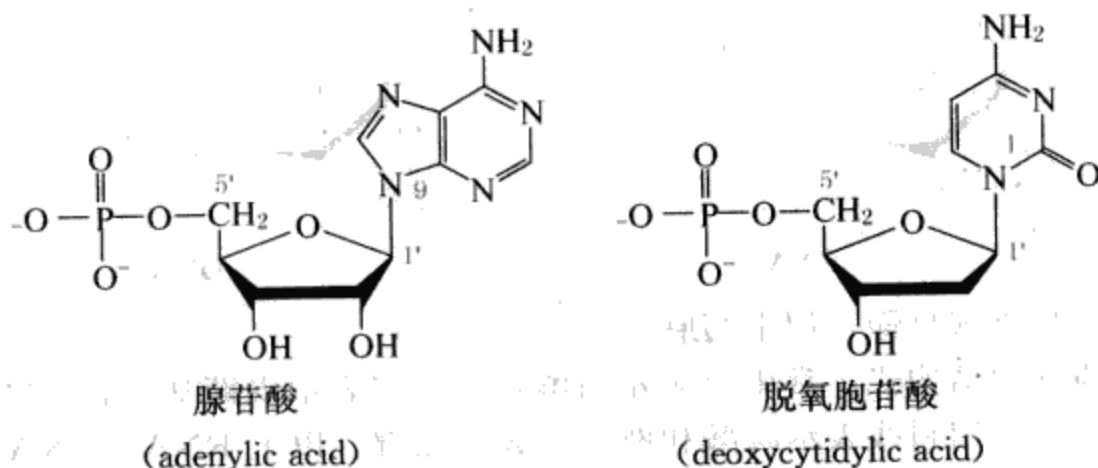
在核苷的结构式中，戊糖上的 C 原子的编号总是以带撇数字表示，以区别于碱基上原子的编号。

核苷命名时，如果是核糖，词尾用“苷”字，前面加上碱基名称即可。如腺嘌呤核苷，简称腺苷。如果是脱氧核糖，则在核苷前加上“脱氧”二字，如胞嘧啶脱氧核苷，简称为脱氧胞苷。

氮苷与氧苷一样对碱稳定，但氮苷只有在强酸性溶液中才能发生水解，生成相应的碱基和戊糖。

### 三、核苷酸

核苷酸 (nucleotide) 是核苷分子中的核糖或脱氧核糖的 3' 位或 5' 位的羟基与磷酸所生成的酯。生物体内大多数为 5' 核苷酸。组成 RNA 的核苷酸有腺苷酸、鸟苷酸、胞苷酸和尿苷酸，组成 DNA 的核苷酸有脱氧腺苷酸、脱氧鸟苷酸、脱氧胞苷酸和胸苷酸。腺苷酸和脱氧胞苷酸结构如下：



核苷酸的命名要包括糖基和碱基的名称，同时要标出磷酸连在戊糖上的位置。例如：腺苷酸又叫腺苷-5'-磷酸 (adenosine-5'-phosphate) 或腺苷一磷酸 (adenosine monophosphate AMP)。如果糖基为脱氧核糖，则要在核苷酸前加“脱氧”二字。例如：脱氧胞苷酸又叫脱氧胞苷 5'-磷酸或脱氧胞苷一磷酸 (deoxycytidine monophosphate dCMP) 等。

问题 18-2 试写出胞苷酸和脱氧鸟苷酸的结构式。

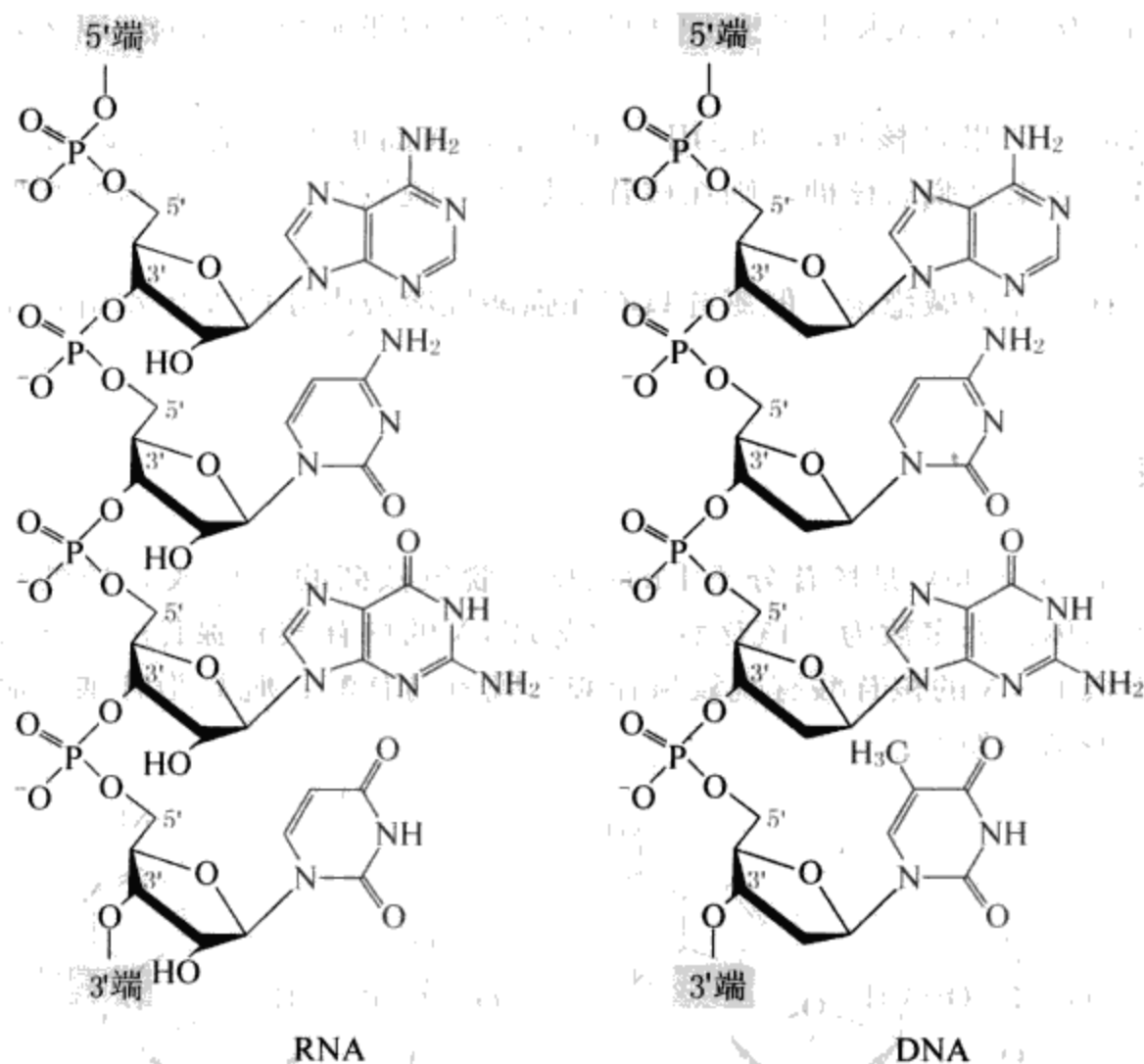
## 第三节 核酸的结构和理化性质

### 一、核酸的一级结构

核酸分子中各种核苷酸排列的顺序即为核酸的一级结构，又称为核苷酸序列。由于核苷酸间的差别主要是碱基不同，又称为碱基序列。在核酸分子中，各核苷酸间是通过 3' 和 5'-磷酸二酯键来连接的。即一个核苷酸的 3'-羟基与另一个核苷酸 5'-磷酸基形成的磷酸键，这样一直延续下去，形成没有支链的核酸大分子。

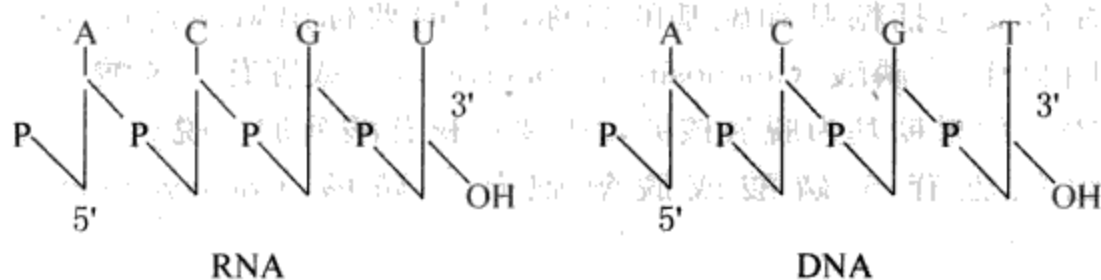
DNA 和 RNA 的部分多核苷酸链结构可用简式表示如下：





以上表示方法直观易懂，但书写麻烦。

为了简化烦琐的结构式，常用 P 表示磷酸，用竖线表示戊糖基，表示碱基的相应英文字母置于竖线之上，用斜线表示磷酸和糖基形成的酯键。以上 RNA、DNA 的部分结构可表示如下：



还可用更简单的字符表示，如上面 RNA 和 DNA 的片断可表示为：

RNA 5'pApCpGpU-OH 3'或 5'ACGU 3'

DNA 5'pApCpGpT-OH 3'或 5'ACGT 3'

根据核酸的书写规则，DNA 和 RNA 的书写应从 5'端到 3'端。

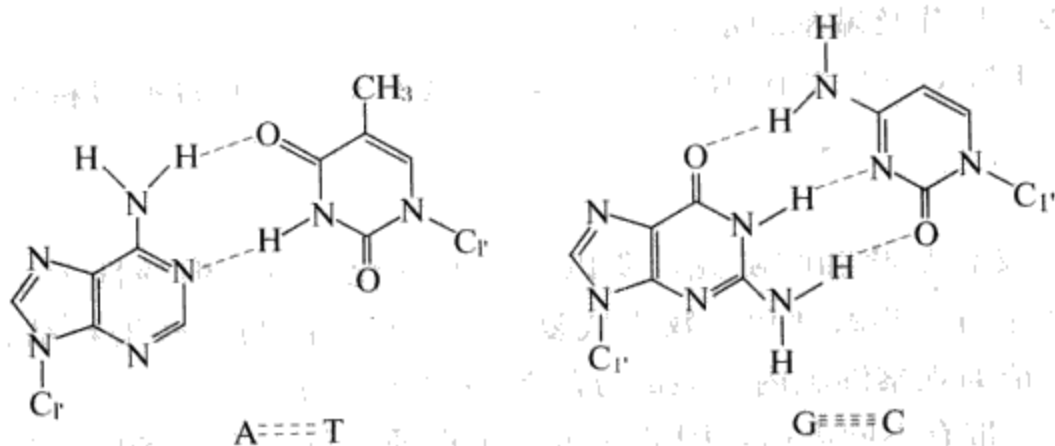
## 二、DNA 的双螺旋结构

关于 DNA 分子结构的研究，早在 20 世纪 40 年代就已经开始，直到 1953 年，沃森和克里克才根据前人研究的 X 射线和化学分析结果，提出了著名的 DNA 双螺旋 (double helix) 结构模型。

根据双螺旋结构模型，设想的 DNA 分子由两条核苷酸链组成，沿着一个共同轴心以反平行走向盘旋成右手双螺旋结构 (图 18-1)。这种双螺旋结构中，亲水的脱氧戊糖基和磷酸基位于双螺旋的外侧，而碱基朝向内侧。一条链的碱基与另一条链的碱基通过氢键结合成对。碱基对的平面与螺旋结构的中心轴垂直。



配对碱基始终是腺嘌呤 (A) 与胸腺嘧啶 (T) 配对, 形成两个氢键 ( $A \equiv T$ ), 鸟嘌呤 (G) 与胞嘧啶 (C) 配对, 形成三个氢键 ( $G \equiv C$ )。



这些碱基间互相匹配的规律称为碱基互补 (base pairing) 规律或碱基配对规律。两个相互配对的碱基, 彼此互称为“互补碱基”。

碱基配对规律是由双螺旋结构的几何形状决定的。因为只有由嘌呤和嘧啶配对才能使碱基对合适地安置在双螺旋内。若两个嘌呤碱配对, 则体积太大无法容纳, 若两个嘧啶碱配对, 由于两链之间距离太远, 难以形成氢键。另外, 这两组碱基对的形状大小非常接近, 具备适宜的键长与键角, 也创造了形成氢键的条件。

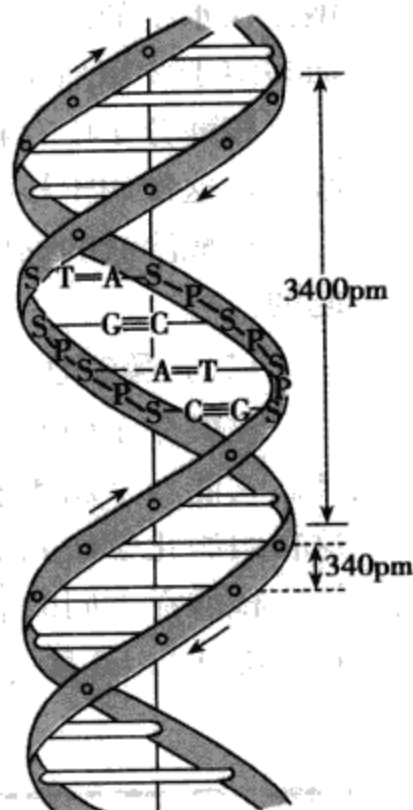
在双螺旋结构中, 双螺旋直径为 2000pm, 相邻两个碱基对平面间的距离为 340pm, 每 10 对碱基组成一个螺旋周期, 因此双螺旋的螺距为 3400pm。碱基间的疏水作用可导致碱基堆积, 这种堆积力维系着双螺旋的纵向稳定, 而维系双螺旋横向稳定的因素是碱基对间的氢键。

由碱基互补规律可知, 当 DNA 分子中一条多核苷酸链的碱基序列确定后, 即可推知另一条互补的多核苷酸链的碱基序列。这就决定了 DNA 在控制遗传信息, 从母代传到子代的高度保真性。在生物领域内, 形形色色的遗传信息都由 DNA 中的 A、T、G、C 四个碱基的顺序决定。能合成有功能的蛋白质多肽链或 RNA 所必需的 DNA 中的核苷酸序列称为基因 (gene)。

沿螺旋轴方向观察, 碱基对并不充满双螺旋的空间。由于碱基对的方向性, 使得碱基对占据的空间是不对称的, 因此在双螺旋的外部形成了一个大沟 (major groove) 和一个小沟 (minor groove)。这些沟对 DNA 和蛋白质的相互识别是非常重要的。因为只有在沟内才能觉察到碱基的顺序, 而在双螺旋结构的表面, 是脱氧核糖和磷酸的重复结构, 不可能提供信息。

DNA 右手双螺旋结构模型是 DNA 分子在水溶液和生理条件下最稳定的结构, 称为 B-DNA。此外, 人们还发现了 Z-DNA 和 A-DNA, 可见, 自然界 DNA 的存在形式不是单一的。

大多数天然 RNA 以单链形式存在, 但在单链的许多区域可发生自身回折, 在回折区内, 可以相互配对的碱基以 A-U 与 G-C 配对, 分别形成两个或三个氢键, 配对的多核苷酸链 (约占 40%~70%) 形成双螺旋结构, 不能配对的碱基则形成突环 (loop)。有关 RNA 结构将在生物化学课程中详细描述。



●图 18-1 DNA 的双螺旋结构

### 三、核酸的理化性质

#### (一) 物理性质

DNA 为白色纤维状固体, RNA 为白色粉末。两者均微溶于水, 易溶于稀碱溶液, 其



钠盐在水中的溶解度比较大。DNA 和 RNA 都不溶于乙醇、乙醚、氯仿等一般有机溶剂，而易溶于 2-甲氧基乙醇中。

核酸分子中存在嘌呤和嘧啶的共轭结构，所以它们在波长 260nm 左右有较强的紫外吸收，这常用于核酸、核苷酸、核苷及碱基的定量分析。

核酸溶液的黏度比较大，DNA 的黏度比 RNA 更大，这是 DNA 分子的不对称性引起的。

## (二) 酸碱性

核酸分子中既含磷酸基，又含嘌呤和嘧啶碱，所以它是两性化合物，但酸性大于碱性。它能与金属离子成盐，又能与一些碱性化合物生成复合物。它还能与一些染料结合，这在组织化学研究中，可用来帮助观察细胞内核酸成分的各种细微结构。

核酸在不同的 pH 溶液中，带有不同电荷，因此它可像蛋白质一样，在电场中发生迁移（电泳）。迁移的方向和速率与核酸分子的电荷量、分子的大小和分子的形状有关。

### 自读材料

#### 质谱在生物大分子研究中的应用

化合物受高能电子束的轰击下形成带正电荷的分子离子和碎片离子，若按离子质荷比（相对质量与所带电荷之比  $m/z$ ）的差异进行分离测定，并记录，可以得到反映化合物结构信息的谱图即质谱（Mass Spectrum MS）。相对于其他波谱方法，质谱突出的优点是灵敏度高，样品的用量低。质谱是唯一可以确定被测物质分子式的技术。

20 世纪 80 年代以来，有机质谱技术取得突破性进展，相继发明了电喷雾电离质谱（ESI-MS）、基质辅助激光解吸电离质谱（MALDI-MS）、快原子轰击质谱（FAB-MS）、离子喷雾电离质谱（ISI-MS）、大气压电离质谱（API-MS）等软电离技术。借助于这些技术，生物大分子可转变成气相离子，使质谱分析可用于生物大分子的研究，并形成了生物质谱学这一新的学科。例如牛血清白蛋白用 ESI（电喷雾电离）质谱测定的相对分子质量为 66430U，理论计算值为 66429U，误差为 0.0015%。如果用凝胶电泳法测定，其误差在 5%~10%，可见质谱法测定相对分子质量，准确度很高。

生物质谱主要可用于测定蛋白质、核苷酸和多糖等生物分子的相对分子质量，并提供分子结构信息。也可运用于探讨蛋白质分子的折叠和非共价键的相互作用，获取蛋白质中二硫键、糖基化、磷酸化连接点的有关信息等。

## 习 题

18-3 写出 DNA 和 RNA 两者不同的化学组成成分的名称和结构式。

18-4 写出下列化合物结构式：

(1) 5-氟尿嘧啶

(2) 1-甲基鸟嘌呤

(3) 5,6-二氢尿嘧啶

(4) 6-巯基鸟嘌呤

18-5 填空：

(1) 核酸根据分子中所含戊糖的类型不同可分为        和        。



(2) 根据在蛋白质合成过程中所起的作用不同 RNA 可分为\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。

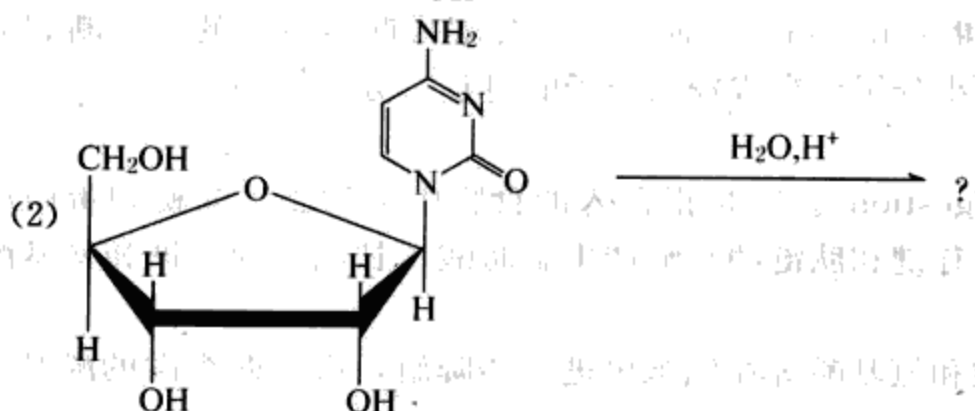
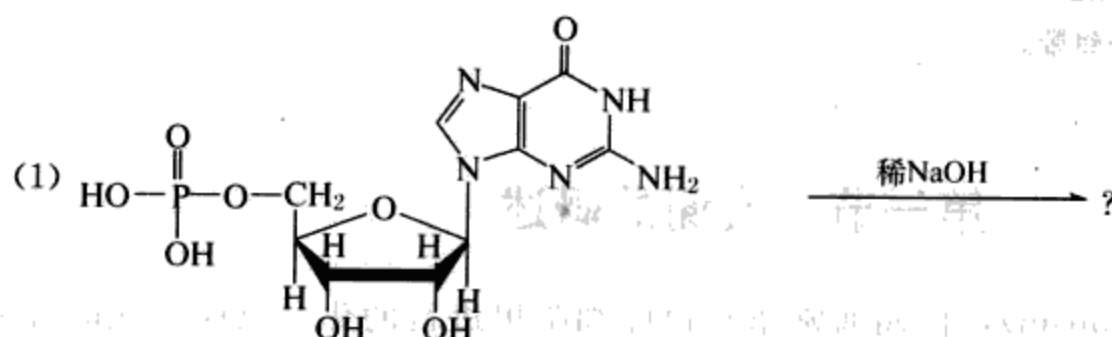
(3) 核酸的基本结构单元是\_\_\_\_\_，它们以\_\_\_\_\_相连接。

18-6 某 DNA 样品中含有约 30% 的胸腺嘧啶和 20% 的胞嘧啶，可能还含有哪些碱基？含量为多少？

18-7 一段 DNA 分子中核苷酸的碱基序列为 TTAGGCA，与这段 DNA 链互补的碱基顺序应如何排列？

18-8 维系 DNA 的二级结构稳定性的因素是什么？

18-9 写出成下列反应的主要产物。



18-10 DNA 与 RNA 是否都具有旋光性？

18-11 从分枝杆菌中分离的 DNA 样品内含有 15.1% 腺嘌呤，那么该 DNA 样品内其他碱基的百分含量是多少？（注：均按摩尔碱基计算）

(夏淑贞)

## 第十九章 代谢途径中的辅酶

酶是细胞进行化学反应的催化剂，其中有许多酶，还需要非蛋白质的辅助物质参与，才能具有催化功能。这些辅助物质就是有机小分子或金属离子。前者通常称为辅酶 (coenzyme)。本章主要介绍几种参与机体代谢反应的辅酶结构和最主要的功能，力图为基础有机化学与生物化学及其他基础医学课程系起一条纽带。

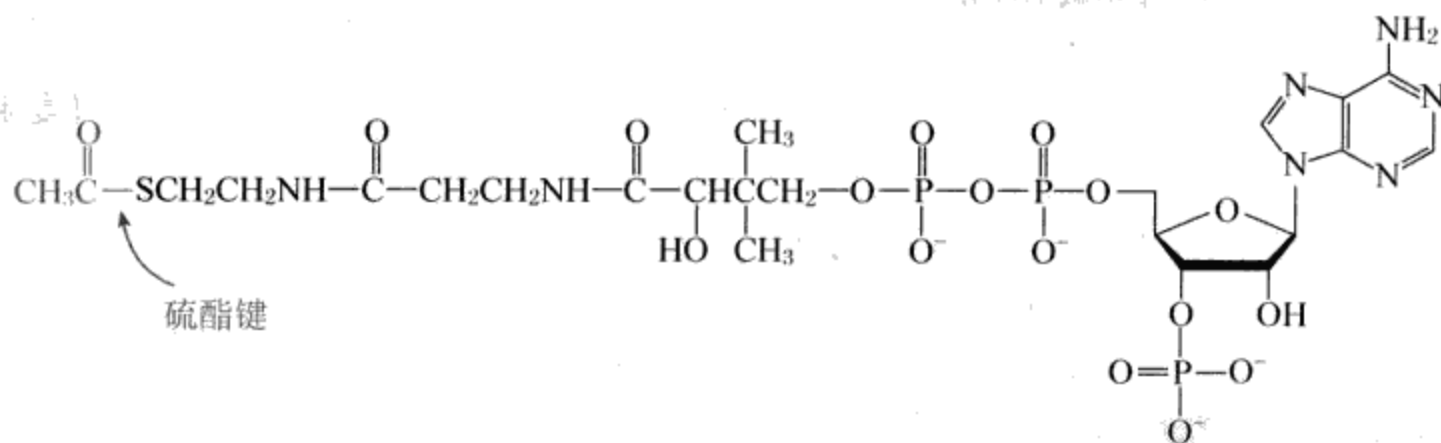
### 第一节 代谢的概述

什么叫代谢 (metabolism)，代谢通常指在机体细胞里进行的化学反应。代谢分为分解代谢 (catabolism) 和合成代谢 (anabolism) 两大类。分解代谢是较大的分子断裂成较小分子的过程；合成代谢是由较小分子结合成较大分子的过程。分解代谢过程，通常分为四个阶段。

**第一阶段：**又称为消化 (digestion)。它是指食入的食物中的油脂、淀粉和蛋白质等在胃里和小肠中分别通过酯键、苷键和肽键的水解产生脂肪酸、甘油、葡萄糖和氨基酸等小分子的过程。

**第二阶段：**葡萄糖、脂肪酸和氨基酸等在细胞里进一步降解，产生两个碳的酰基—乙

酰基 ( $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})-$ )，并以硫酯键连接乙酰基到一个大的载体分子—辅酶 A (coenzyme A 简写 CoA)，形成乙酰辅酶 A (Acetyl coenzyme A)。



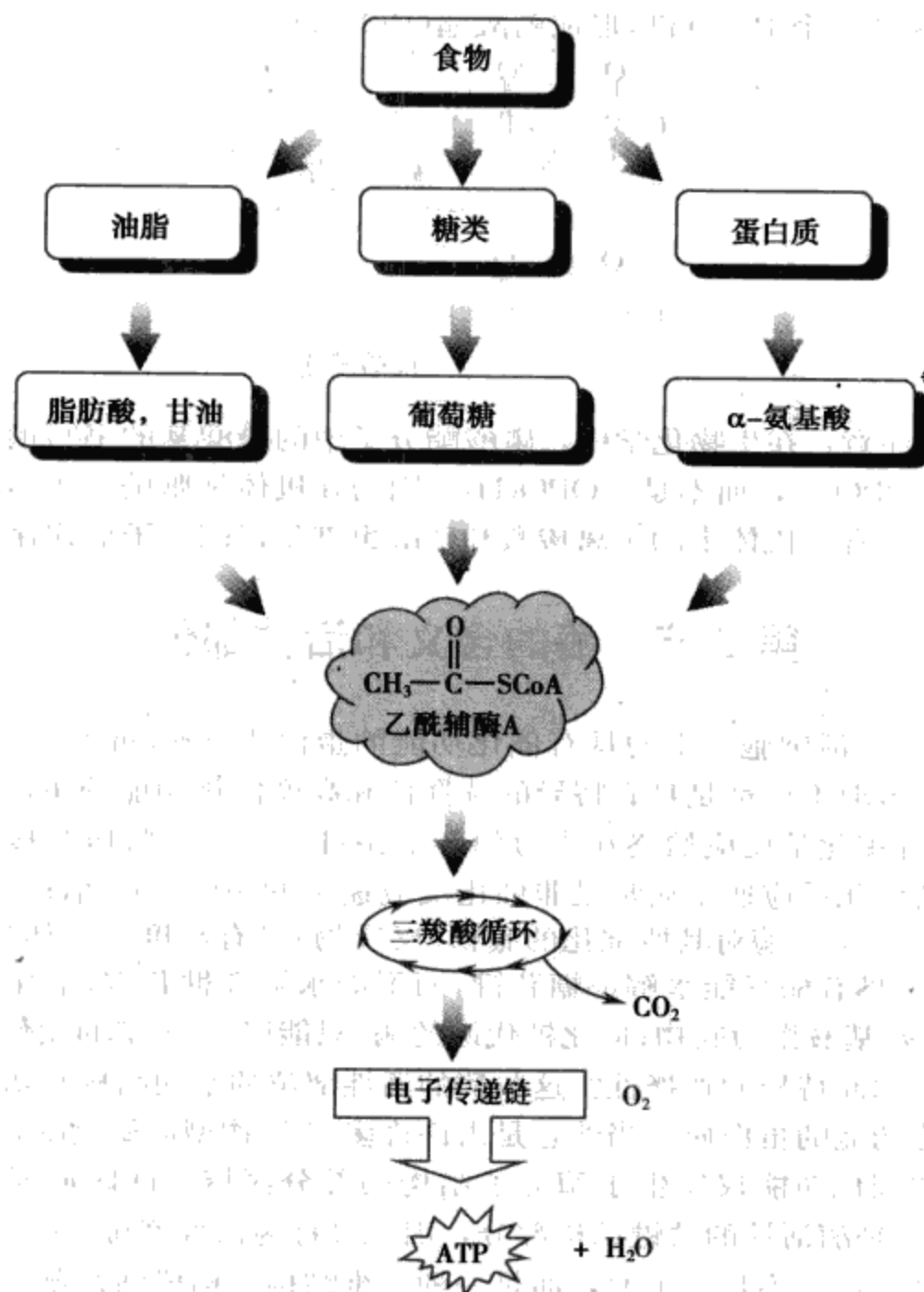
乙酰辅酶 A

乙酰辅酶 A 是糖、脂肪和蛋白质三大营养素在分解代谢过程中的共同的中间代谢产物。

**第三阶段，三羧酸循环 (tricarboxylic acid cycle)：**以草酰乙酸 ( $\text{HOOC}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{COOH}$ ) 与乙酰辅酶 A 缩合生成柠檬酸开始，经过脱氢、脱羧等一系列反应，又生成草酰乙酸的循环过程，称为三羧酸循环 (详见生物化学)。三羧酸循环是三大营养素的最终代谢通路，1 分子乙酰辅酶 A 经三羧酸循环运转一周，生成 2 分子  $\text{CO}_2$ ，并释放能量。

**第四阶段，电子传递链：**代谢过程中释放的能量，通过电子传递链，转化成三磷酸腺苷 (ATP)，作为食物代谢的最终结果，也就是说分解代谢途径中释放的能量是以 ATP 形式储存。分解代谢的四个阶段以图 19-1 示之：

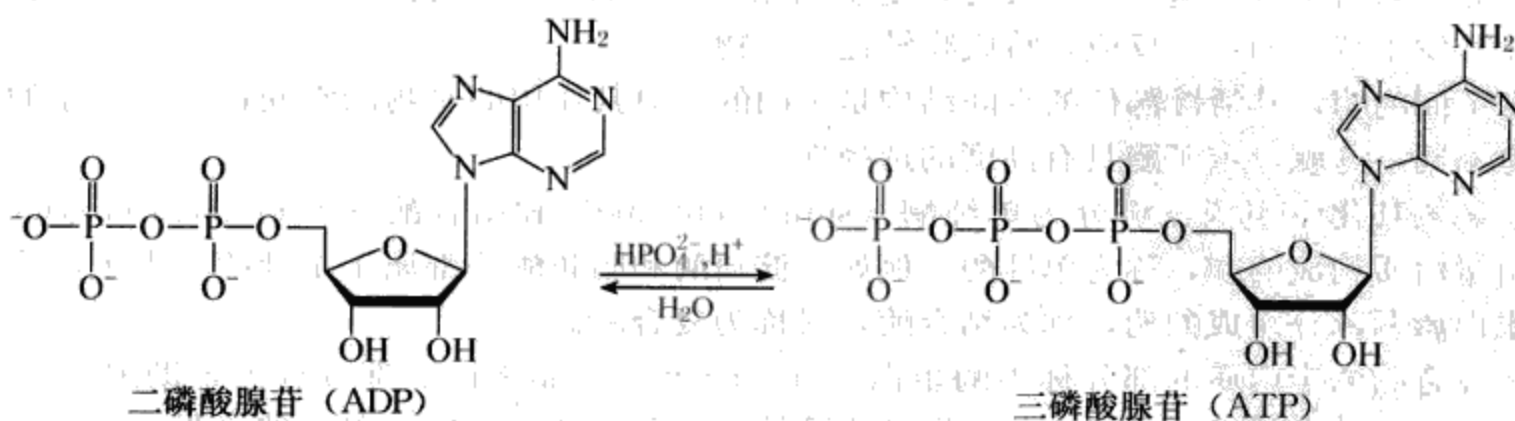
ATP 被称为细胞的能量源 (energy currency)。分解代谢反应产生的 ATP 是通过从二磷酸腺苷 (ADP) 加一个磷酸氢根离子 ( $\text{HPO}_4^{2-}$ )，以磷酸酐键形式键合成 ATP；合成代



● 图 19-1 食物分解代谢途径

\*  $\alpha$ -氨基酸还可以脱氨，转化成 $\alpha$ -酮酸，后者在体内可以直接通过三羧酸循环氧化成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ，同时释放能量

谢反应中“消耗”的 ATP 是通过从 ATP 转移一个磷酸根到 ADP 分子。



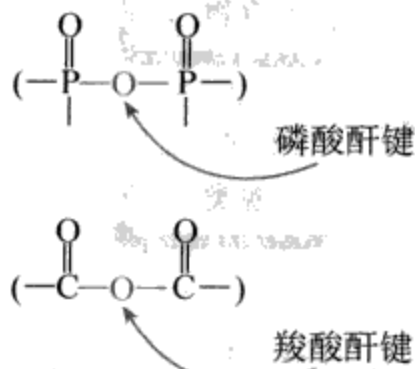
由此可见，ATP 和 ADP 之间的相互转化是能量的产生与消耗的主要形式。

ATP 是一种高能化合物(指在生理 pH 下其  $\Delta H_{\text{水解}}$  超过  $-25\text{kJ/mol}$  的化合物)，这是由于分子中含有磷酸酐键，系高能键。磷酸酐键的结构类似于羧酸酐分子中的酐键，前者是两个磷酰基共享一个“O”原子，后者是羧酸的两个酰基共享一个“O”原子。羧酸的酐键易发生水解反应，磷酸酐键也能发生水解反应。羧酸酐与醇反应，断裂一个 C—O 键，形成羧酸酯。





磷酸酐与醇反应,断裂一个 P—O 键,形成磷酸酯( $\text{RO—PO}_3^{2-}$ )。



这儿还要提醒注意:在生物化学中,磷酸酯分子中的磷酸基的书写形式,总是写成解离形式,也就是 $\text{—OPO}_3^{2-}$ ,而不是一 $\text{—OPO}_3\text{H}_2$ ,因为在机体细胞的生理 pH 环境中,总是以这种形式存在。通常,机体中的游离羧酸和磷酸也都是以阴离子形式存在。

## 第二节 酶的含义和活性部位

酶(enzymes)是由活细胞产生的具有催化功能的蛋白质(protein)。人体内酶的种类近千种,虽然作用各异,但本质都是具有特异的选择性和高度催化功能的蛋白质。由于酶的催化作用,使机体中许多化学反应始终在十分温和的条件下( $37^\circ\text{C}$ 、常压和接近中性环境),以高效率进行。酶的催化反应速率通常是非催化反应速率的  $10^8 \sim 10^{22}$  倍;是一般催化剂催化反应速率的  $10^7 \sim 10^{13}$  倍。酶对其所催化的底物(反应物)具有高度的立体选择性,也是令人惊叹不已。例如: $\alpha$ -糖苷酶只能水解 $\alpha$ -糖苷键,而不能水解 $\beta$ -糖苷键;催化合成大多数蛋白质的酶,只能以 L-氨基酸作为底物;催化糖代谢的酶,只能以 D-构型的糖作为底物。酶的催化作用为什么具有如此特异的选择性?这与酶的活性部位的空间结构密切相关。

酶是具有催化功能的蛋白质,当然它是由许许多多 L-构型 $\alpha$ -氨基酸,通过肽键结合而成的大分子。酶的催化功能仅发生于酶分子结构的部分区域,此区域通常称为活性中心(active centre),它是酶活性的关键结构部分,因此又称为活性部位(active site)。酶的活性中心,不是一个点,也不是一个面,而是一种三维结构。构成活性部位的化学基团是酶蛋白中氨基酸残基的侧链,或者是肽链末端的氨基或羧基。这些基团一般并不局限于肽链的某一区域,有的分散在相距较远的长链上,甚至分散在不同的肽链上,主要依靠酶分子的肽链的盘绕或折叠,使相距甚远的基团在空间上接近,并与附近的其他氨基酸残基作有序地排列,组成具有特定的空间结构的区域,这个区域就是酶的活性部位,它恰好适合与底物分子紧密接触。这样一个具有特定空间结构的活性部位才能与一定构型的底物结合,催化其发生特异的化学反应,将底物转化为产物。

不同的酶,其活性部位的空间结构是不同的,对其作用的底物的空间构型和构象的要求也不同,这就决定了酶具有高度的选择性。

酶按其化学组成,可分为单纯酶(simple enzyme)和结合酶(conjugated enzyme)。仅由蛋白质构成的酶,称为单纯酶。例如,淀粉酶和脂肪酶等都属于单纯酶;由蛋白质和非蛋白质两部分组成的酶,称为结合酶,又称为复合酶。

复合酶的蛋白质的部分称为酶蛋白(apoenzyme),非蛋白质部分称为辅助因子(cofactor),它是由有机分子(大分子聚合物除外)或金属离子构成。单一的酶蛋白或辅助因子都没有活性,只有酶蛋白与辅助因子结合成的一全酶,才具有催化功能。

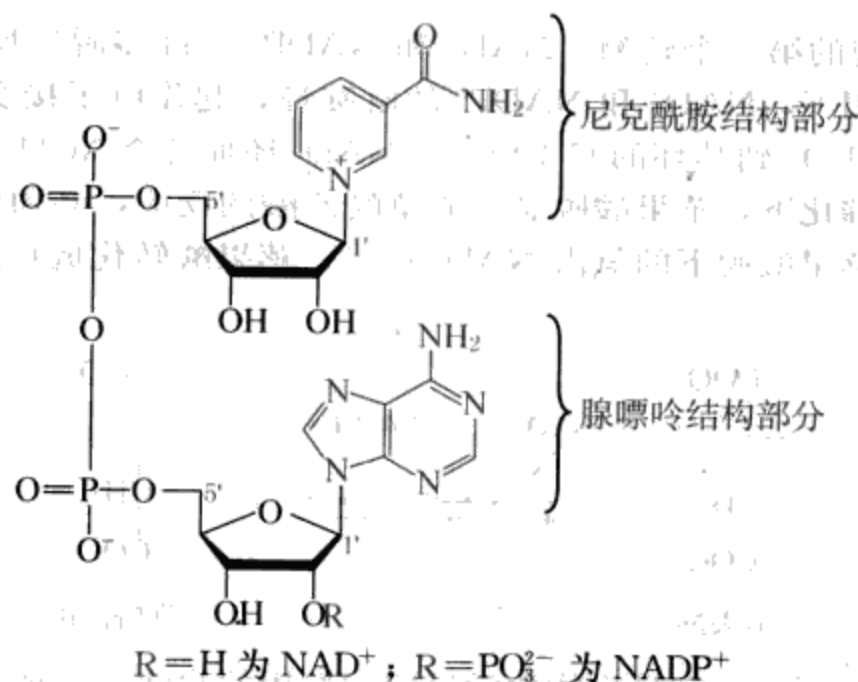
## 第三节 辅酶的结构和功能

许多代谢反应是在复合酶的催化下进行的。与酶蛋白结合成复合酶的有机小分子,通

常称为辅酶 (coenzyme)。辅酶参与酶的活性中心的组成, 在酶促反应过程中, 能直接与底物作用, 起传递氢、电子或一些基团的功能。一般认为酶蛋白部分决定酶促反应的特性, 辅酶决定反应的种类和性质。B 族维生素是构成辅酶的主要成分之一。下面简要介绍代谢途径中常见的几种辅酶的结构和主要功能。

### 一、 $\text{NAD}^+$ 和 $\text{NADP}^+$

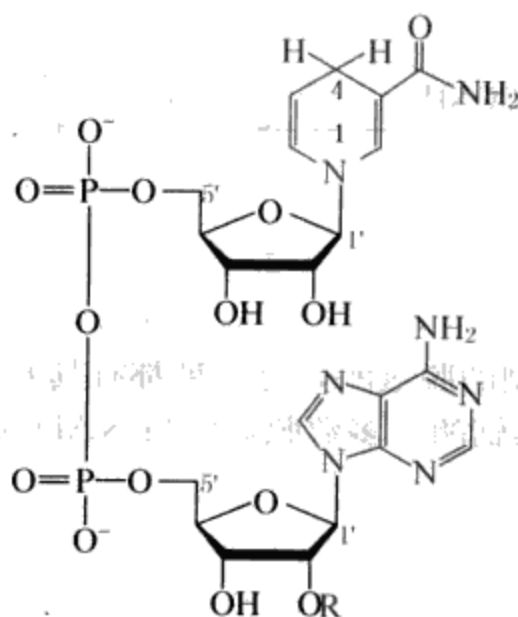
$\text{NAD}$  和  $\text{NADP}$  分别为尼克酰胺腺嘌呤二核苷酸 (nicotinamide adenine dinucleotide) 和尼克酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸酯 (nicotinamide adenine dinucleotide phosphate) 的英文缩写。它们的氧化型分别为  $\text{NAD}^+$  和  $\text{NADP}^+$ ; 还原型分别为  $\text{NADH}$  和  $\text{NADPH}$ 。其氧化型结构式如下:



问题 19-1 指出  $\text{NAD}^+$  和  $\text{NADP}$  分子结构中各有几个苷键? 几个酐键? 几个酯键?

从  $\text{NAD}^+$  和  $\text{NADP}^+$  的结构式可知,  $\text{NAD}^+$  是由尼克酰胺核苷-5'-磷酸与腺苷-5'磷酸通过磷酸酐键连结而成的一个二核苷酸。 $\text{NADP}^+$  的结构与  $\text{NAD}^+$  唯一不同的是腺苷结构部分的核糖上 C-2' 的  $-\text{OH}$  基被磷酸酯化, 也就是, 以酯键形式连有一个磷酸基。

还原型  $\text{NADH}$  和  $\text{NADPH}$  的结构通式如下:

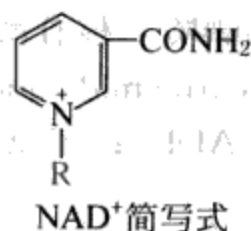


$\text{R}=\text{H}$  为  $\text{NADH}$ ;  $\text{R}=\text{PO}_3^{2-}$  为  $\text{NADPH}$

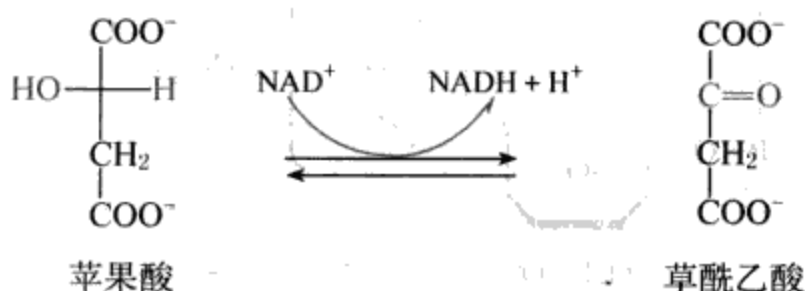


从 NADH 和 NADPH 的结构式可知，两者与相应的  $\text{NAD}^+$  和  $\text{NADP}^+$  唯一的结构差异就是吡啶环的结构形式： $\text{NAD}^+$  和  $\text{NADP}^+$  的吡啶环上的氮带有正电荷，而 NADH 和 NADPH 的吡啶环上的氮不带电荷，且 C-4 为饱和碳。

无论是  $\text{NAD}^+$ （或  $\text{NADP}^+$ ），还是 NADH（或 NADPH），均是吡啶环为直接参与酶促反应的部位，分子中的其余部分只作为与酶蛋白结合时起识别分子的作用。为了方便起见，通常将  $\text{NAD}^+$  的结构写成简写式，其中 R 代表  $\text{NAD}^+$  分子结构式中除尼克酰胺结构部分以外的其余部分的结构。

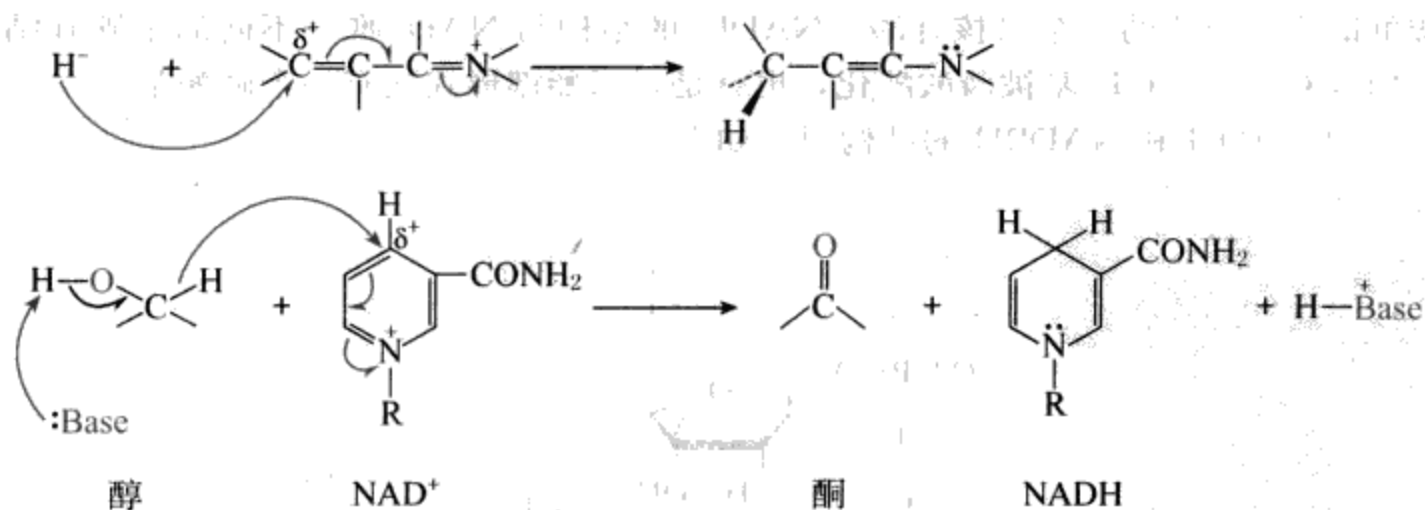


$\text{NAD}^+$  是人们发现的第一个辅酶。 $\text{NAD}^+$  和  $\text{NADP}^+$  是许多脱氢反应中的极其重要的辅酶，在脱氢酶的作用下， $\text{NAD}^+$  和  $\text{NADP}^+$  的吡啶环，起作电子接受体的作用，从底物分子转移一个负氢 ( $\text{H}^-$ ) 到其环的 C-4 位上； $\text{NAD}^+$  还原成 NADH。例如：三羧酸循环中，在苹果酸脱氢酶催化下，苹果酸脱氢生成草酰乙酸的反应，必须要有辅酶— $\text{NAD}^+$  参与，才能得以实现。苹果酸脱下的氢由  $\text{NAD}^+$  接受，苹果酸转化成草酰乙酸， $\text{NAD}^+$  还原成 NADH。



注意上述反应式的写法：它是生物化学反应中惯用的写法，一般只写底物和底物转化成产物的结构式，辅酶和其他反应物的结构采用缩写。在上述反应式中，弯箭头横切直的反应箭头，说明辅酶  $\text{NAD}^+$  也是一个反应物，NADH 是一个产物。

$\text{NAD}^+$  的作用机制，可看作其带正电荷的吡啶环从底物分子连有一 OH 基的碳原子上逐去一个负氢 ( $\text{H}^-$ ) 作为亲核试剂，进攻吡啶环上的 C-4，类似向共轭双键进行共轭加成。



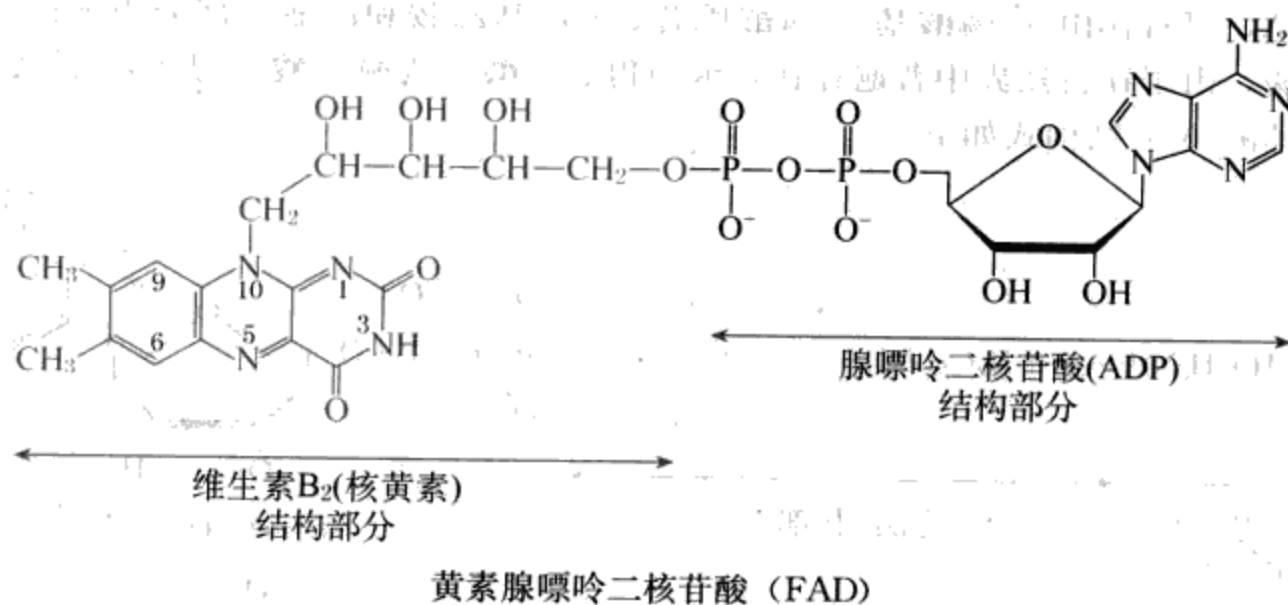
体内有许多像上述这种类型的脱氢酶，每一种都有其专一底物。有些以  $\text{NAD}^+$  为其辅酶，另有一些则以  $\text{NADP}^+$  为其辅酶。多数脱氢酶与  $\text{NAD}^+$  或  $\text{NADP}^+$  的结合是松散的。

## 二、FAD

FAD 是黄素腺嘌呤二核苷酸 (flavin adenine dinucleotide) 的英文缩写，它是由维生

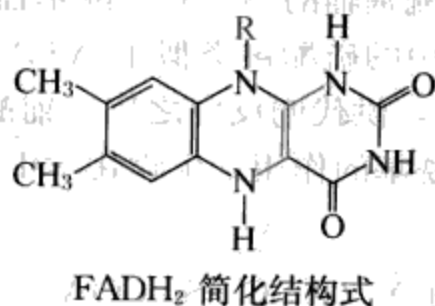


素 B<sub>2</sub> (核黄素) 和腺嘌呤二核苷酸两部分构成的。FAD 是许多氢化-脱氢反应的辅酶, 它能与酶蛋白紧密结合。维生素 B<sub>2</sub> (核黄素) 是 FAD 的重要组成成分。FAD 的结构式如下:



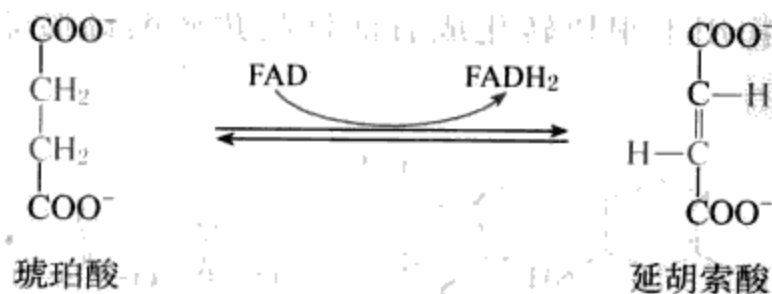
问题 19-2 指出 FAD 分子中有几个苷键? 几个酐键? 几个酯键?

FAD 的还原型为 FADH<sub>2</sub>, 其简化结构式如下 (R 为与 FAD 结构相同的其余部分):



从上述 FADH<sub>2</sub> 的简化结构式可知, FADH<sub>2</sub> 与 FAD 的唯一的结构差异是前者分子内增加了两个氢 (见 FADH<sub>2</sub> 的蓝色键的结构部分)。FADH<sub>2</sub> 可看作是 FAD 的“1,4-加氢产物”。

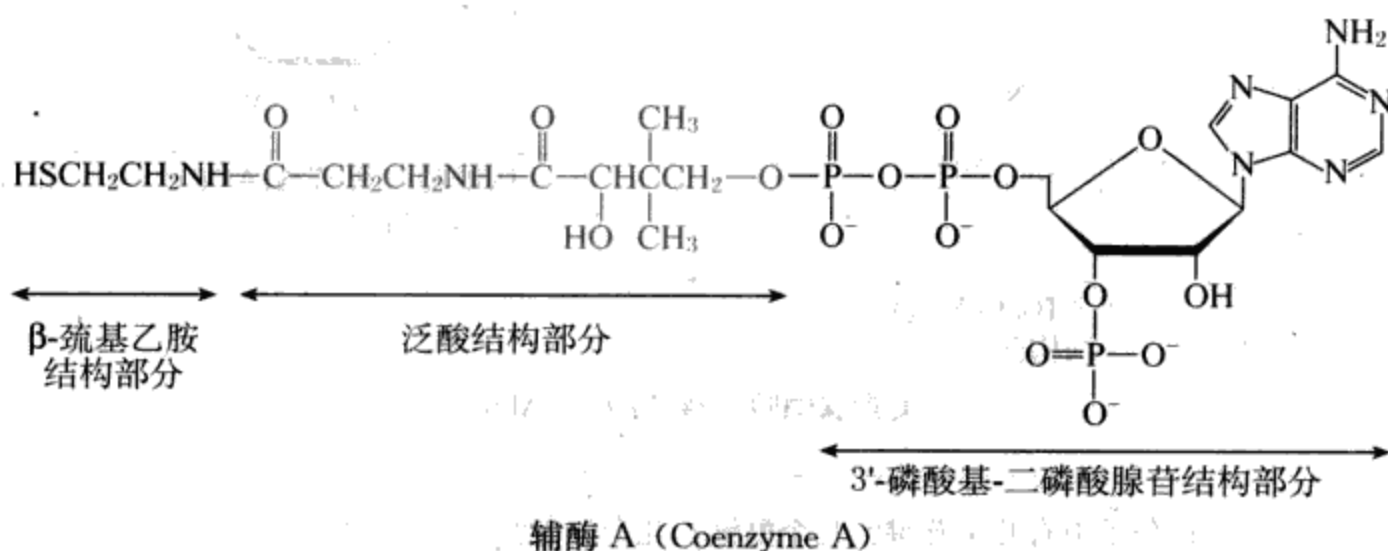
在酶促反应中, FAD 能作为氢的传递体, 参与加氢-脱氢反应, 正是由于其分子内的异咯嗪环中存在共轭体系 (包含 N<sub>1</sub> 和 N<sub>5</sub> 在内的共轭体系), 易发生“1,4-加氢”反应。例如, 琥珀酸脱氢酶催化琥珀酸脱氢, 生成延胡索酸, FAD 担负着氢载体的作用, 在反应过程中, FAD 被还原成 FADH<sub>2</sub>。



另外, 在代谢过程中, 经生物氧化将一个双键或共轭双键引入底物分子的反应是经常发生, 这种氧化反应, 通常是由 FAD 作为辅酶, 参与酶的催化反应。除此之外, FAD 还可作为单加氧酶的辅酶, 将氧分子中的一个氧原子加入到底物分子中。因此, FAD 作为辅酶参与的酶促反应类型比 NAD<sup>+</sup> 更多。

### 三、辅酶 A

辅酶 A，可看作由 3'-磷酸基-二磷酸腺苷、 $\beta$ -巯基乙胺和泛酸三部分组成的。泛酸又称为遍多酸，由于在自然界中普遍存在，因而得名泛酸（或遍多酸），其结构式见第 14 章第 2 节。辅酶 A 的结构式如下：

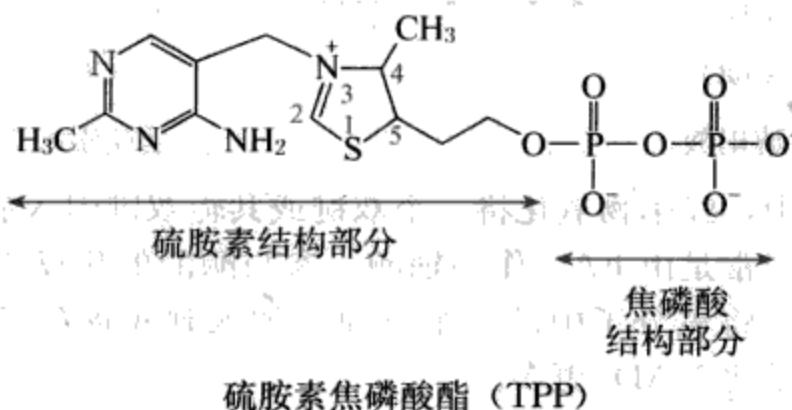


辅酶 A 分子链端连有一个活泼的巯基 ( $-SH$ )，能与羧基以硫酯键结合成酰基辅酶 A (actyl CoA)。参与三羧酸循环的酰基辅酶 A，有乙酰基辅酶 A (acetyl coenzyme A) 和琥珀酰基辅酶 A。酰基辅酶 A 分子中的硫酯键类似于 ATP 分子中的高能键，很活泼，一旦打开，即释放能量 ( $36.9 \text{ kJ/mol}$ )，供代谢反应之用。辅酶 A 是酰基转移酶的辅酶，在脂类、糖类和蛋白质代谢中起传递酰基的作用。生物化学中的大多数酰基化反应都涉及始于

辅酶 A ( $HS-CoA$ ) 形成酰基辅酶 A ( $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-S-CoA$ )，然后再从酰基辅酶 A 转移一个酰基 ( $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-$ ) 给参与反应的底物，以此完成代谢过程中的酰基化反应。

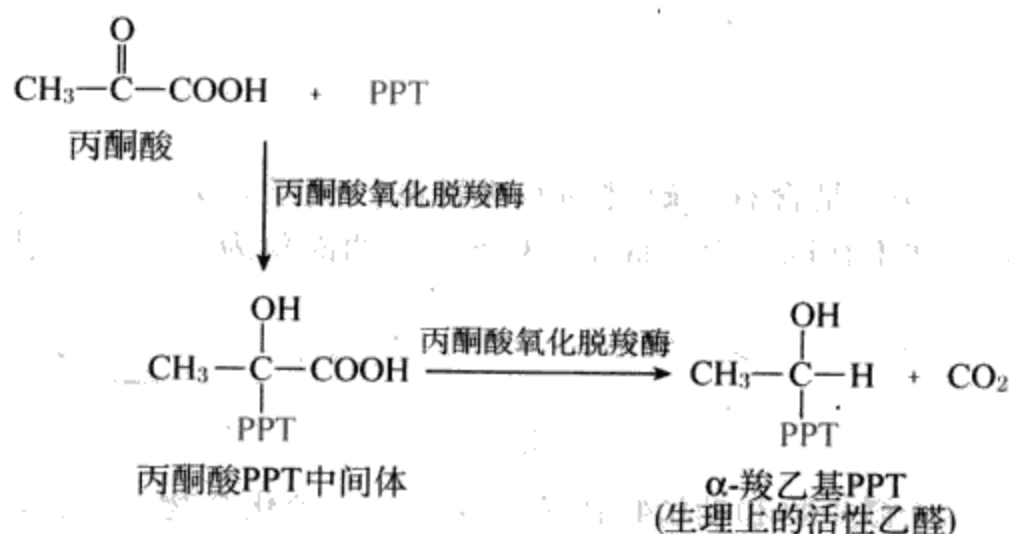
### 四、硫胺素焦磷酸酯

硫胺素焦磷酸酯 (Thiamine pyrophosphate) 简称为 TPP，在生物化学中习惯称为焦磷酸硫胺素。它是硫胺素 (维生素  $B_1$ ) 的活性型，当硫胺素进入体内，在肝脏和脑等组织中的硫胺素焦磷酸激酶作用下很快转化成有活性的焦磷酸硫胺素。TPP 的化学结构式如下：



TPP 是  $\alpha$ -酮酸氧化脱羧酶的辅酶，例如，糖代谢过程中产生的丙酮酸，在丙酮酸

氧化脱羧酶催化下发生脱羧反应，此过程必须要有 TPP 作为辅酶参与反应。首先丙酮酸与 TPP 结合成丙酮酸 TPP 中间体，然后发生脱羧反应，形成活性乙醛和二氧化碳。

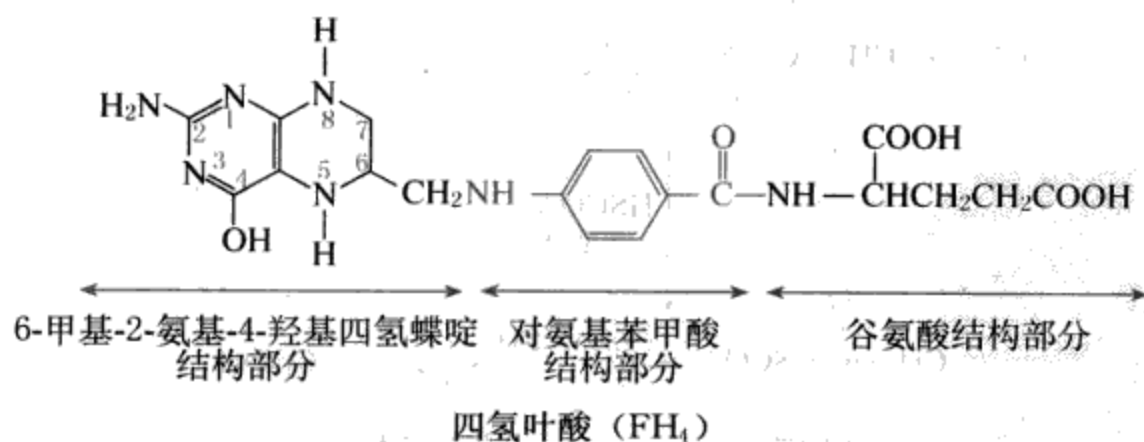


TPP 结构式中哪一个原子与丙酮酸的羰基碳直接键合呢？TPP 噻唑环上的 2-位碳（即 N 与 S 之间的碳）与丙酮酸的羰基碳直接键合。由于 TPP 噻唑环上的氮带有正电荷，加之受嘧啶环上氨基的影响，导致 TPP 噻唑环上的 2-位碳上的氢原子具有酸性。因此，在酶促反应体系中 2-位碳能以碳负离子的形式进攻丙酮酸的羰基碳，形成丙酮酸 TPP 中间体。

由上可知，人若缺乏硫胺素会使糖代谢受到抑制，导致机体积累较多的丙酮酸，使细胞受到毒害，神经组织也会传导不利。

## 五、四氢叶酸

肉类，水果和蔬菜中富含叶酸（folic acid），机体的肠道细菌也能合成部分叶酸。叶酸是由 6-甲基-2-氨基-4-羟基蝶啶、对氨基苯甲酸和谷氨酸三部分构成（见第 14 章）。叶酸只有在体内还原成四氢叶酸（tetrahydrofolic acid,  $\text{FH}_4$ ）后，方才成为一种重要的辅酶。四氢叶酸是叶酸分子中蝶啶环上的  $\text{N}_5$  与  $\text{C}_6$  之间和  $\text{C}_7$  与  $\text{N}_8$  之间的两个双键经叶酸还原酶催化还原成的产物— $\text{FH}_4$ 。四氢叶酸的结构式如下：



四氢叶酸是体内一碳单位转移酶的辅酶。一碳单位是指含一个碳的一些基团，例如：

甲基 ( $-\text{CH}_3$ )、亚甲基 ( $-\text{CH}_2-$ ) 和甲酰基 ( $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ ) 等都属于一碳单位基团。一碳单位是体内合成代谢过程中不可缺少的基团。例如，嘌呤核苷酸和嘧啶核苷酸的合成代谢都需要甲酰基，四氢叶酸在此合成代谢反应中起着传递一碳单位（甲酰基）的作用，也就是说，四氢叶酸是一碳单位的载体。





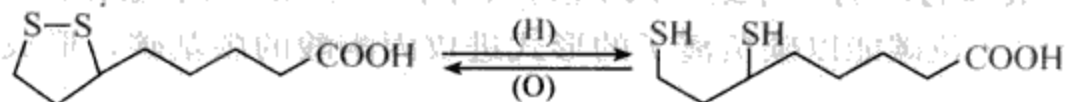
问题 19-3 根据四氢叶酸的结构式,指出它是由哪三部分组成,分别写出其三部分的完整的结构式。

## 六、硫辛酸

硫辛酸 (lipoic acid) 是含有二硫键的八碳羧酸,化学名为 1,2-二硫戊环-3-戊酸。硫辛酸成环的五个原子并不在同一个平面上, C-S-S-C 两面角为  $26^\circ$ 。其结构如下:

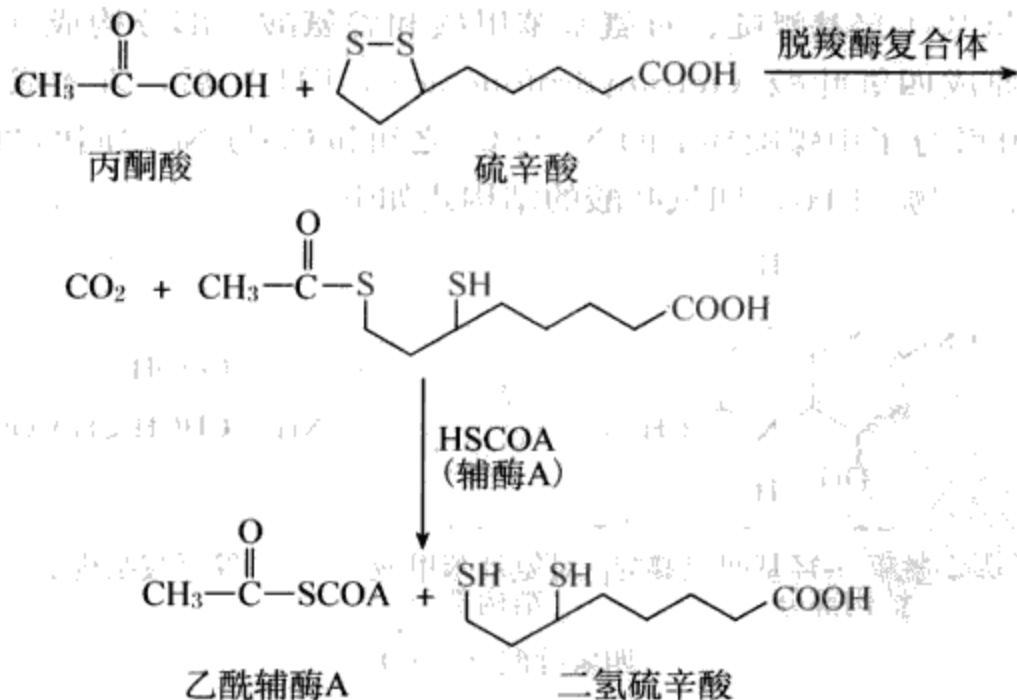


硫辛酸广泛存在于微生物和动植物体中。通常,二硫化合物是无色的,但硫辛酸为黄色,这与环上相邻两个硫原子上的电子对的相互排斥而产生的环张力有关。硫辛酸比一般的五元类似物容易开环,形成二氢硫辛酸 (dihydrolipoic acid)。二氢硫辛酸在很温和的条件下,就极易氧化成硫辛酸。这是二硫化合物与硫醇之间相互转化的重要性质。



(O) 代表温和的氧化剂 ( $O_2$ 、 $I_2$  等); (H) 代表还原剂 (如  $Zn + HCl$ )

硫辛酸是氧化脱羧酶复合体中的一种辅酶,糖的分解代谢中,  $\alpha$ -酮酸的脱羧反应有硫辛酸, FAD,  $NAD^+$ 、TPP (焦磷酸硫胺素) 和辅酶 A 等六种辅酶参与,由氧化脱羧酶复合体催化下进行的。其中硫辛酸作为辅酶在酶促二硫化合物、硫醇的氧化还原以及酰基转移反应中起极其重要的作用,例如,丙酮酸的脱羧反应过程中就有硫辛酸直接参与反应:



二氢硫辛酸在 FAD 的作用下又可再生硫辛酸。

## 习 题

19-4 代谢和消化两者间有什么不同?

19-5 什么叫分解代谢? 什么叫合成代谢?



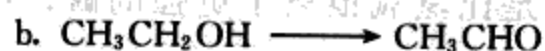
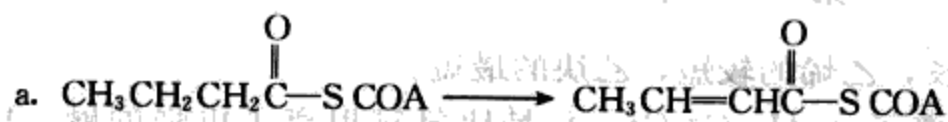
19-6 三磷酸腺苷为什么称为细胞的能量源?

19-7 什么叫辅酶? 在代谢中主要起何种作用?

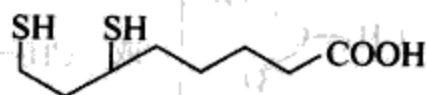
19-8  $\text{NAD}^+$  一般参与何种类型的反应?

19-9  $\text{FAD}$  一般参与何种类型的反应?

19-10 用弯箭头横切直的反应箭头的形式, 分别写出参与下列反应的辅酶?



19-11 二氢硫辛酸分子结构式如下, 指出极易氧化的部位。



19-12 根据 ATP 的结构, 指出其高能键的结构部位。

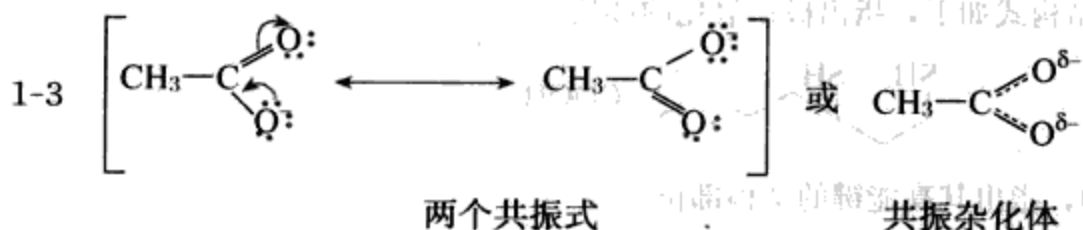
(吕以仙)

# 问题和习题的参考答案

## 第一章

1-1 乙烷分子中的碳氢键最长，乙烯的较短，乙炔的最短。

1-2 不能反应，因为乙炔负离子 ( $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}^-$ ) 是比氢氧根离子更强的碱， $\text{H}_2\text{O}$  是比乙炔强的酸。



1-4 (1)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\ddot{\text{O}}\text{H}$       (2)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\ddot{\text{O}}\text{CH}_2\text{CH}_3$       (3)  $\text{CH}_3-\text{C}\begin{smallmatrix} \ddot{\text{O}} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$       (4)  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}:$

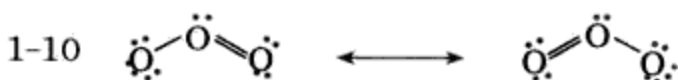
1-5 a.  $sp$    b.  $sp^3$    c.  $sp^2$    d.  $sp$    e.  $sp$

1-6 b d a c e

1-7 (1)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$       (2)  $\text{Cl}^-$       (3)  $\text{CH}_3\text{COO}^-$       (4)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-$

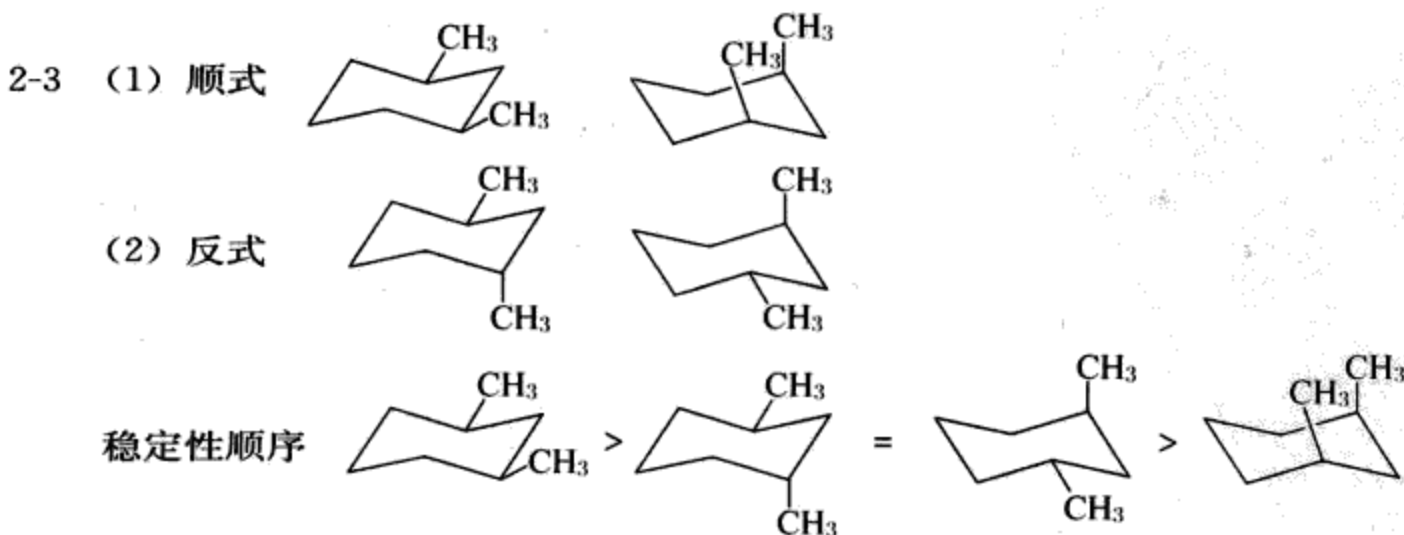
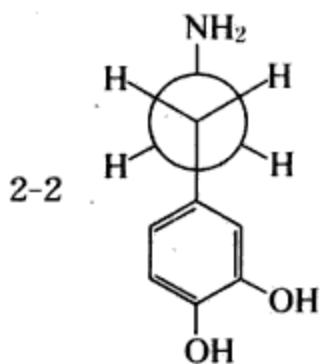
1-8 Lewis 酸: a c d      Lewis 碱: b e f

1-9 实验式  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_1\text{O}_1$ ; 分子式  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$



## 第二章

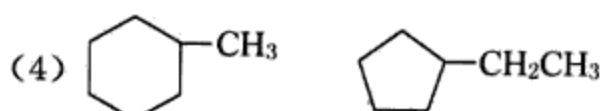
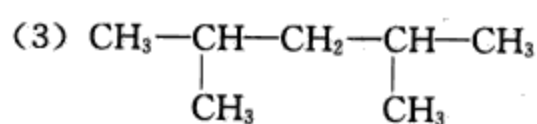
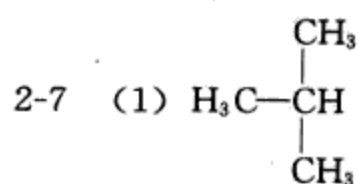
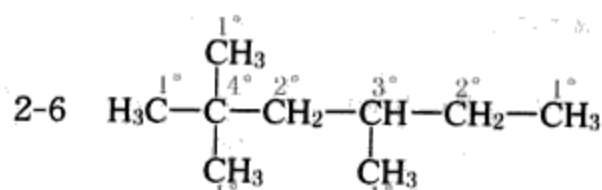
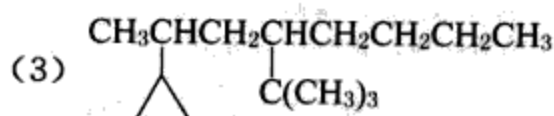
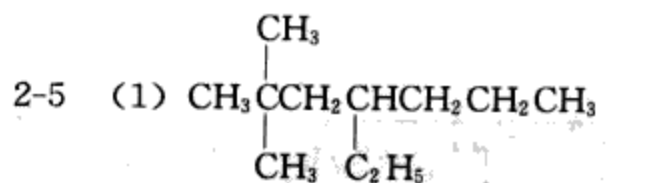
2-1 (1) 2,4-二甲基-3-乙基戊烷      (2) 2,2,5,5-四甲基己烷



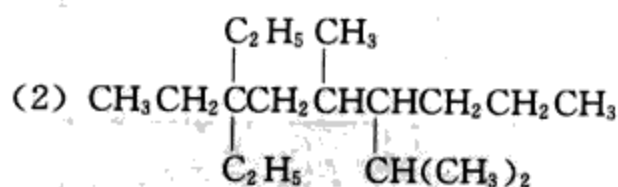
2-4 (1) 3,3-二乙基戊烷;      (2) 2,2,6-三甲基-5-乙基癸烷  
(3) 2,5-二甲基-4-丙基庚烷      (4) 4-甲基-2-环丁基己烷



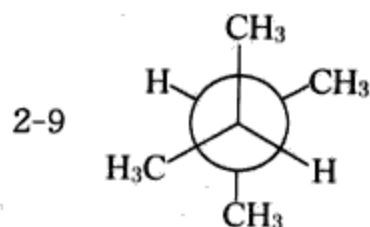
(5) 反-1,3-二乙基环戊烷



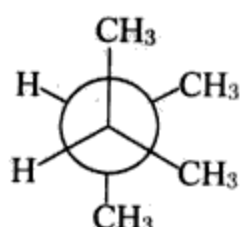
(6) 顺-1-甲基-3-叔丁基环己烷



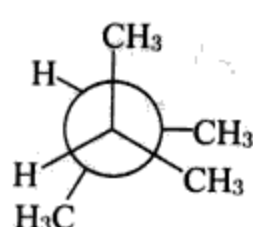
2-8 (6) &gt; (2) &gt; (3) &gt; (5) &gt; (4) &gt; (1)



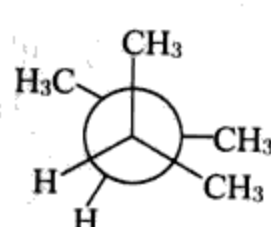
对位交叉  
(最优构象)



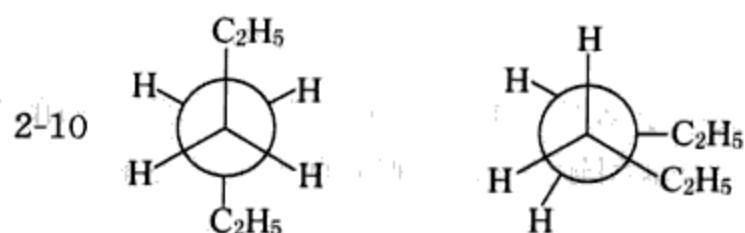
邻位交叉



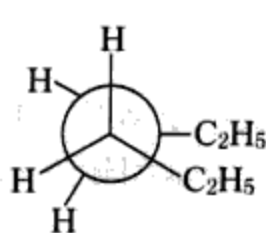
部分重叠



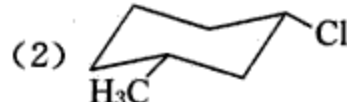
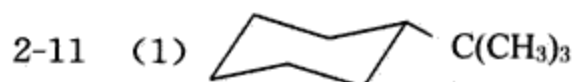
全重叠



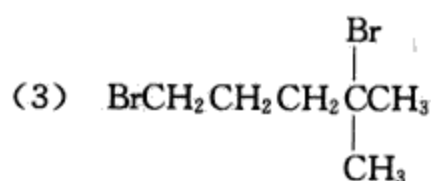
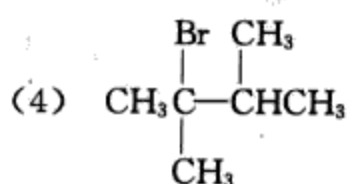
最稳定构象



最不稳定构象



2-12 (3) &gt; (2) &gt; (1) &gt; (4)

2-13 (1)  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ (2)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 



## 第三章

3-1

 $\sigma$  键 $\pi$  键

1. 可以单独存在, 存在于任何共价键中;

不能单独存在, 只能在双键或三键中与  $\sigma$  键共存;

2. 成键轨道沿键轴“头碰头”重叠, 重叠程度较大, 键能较大, 键较稳定;

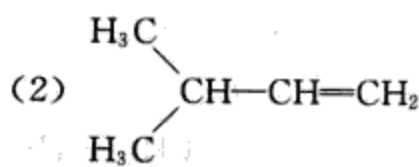
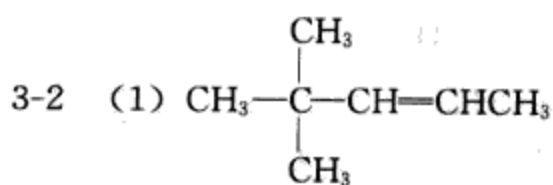
成键轨道“肩并肩”平行重叠, 重叠程度较小, 键能较小, 键不稳定;

3. 电子云呈柱状, 对键轴呈圆柱形对称, 电子云密集于两原子之间, 受核的约束大, 键的极化性(度)小;

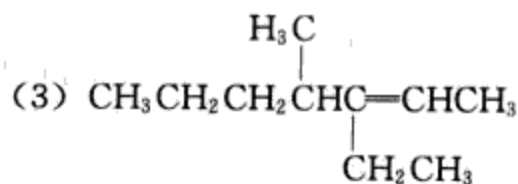
电子云呈块状, 通过键轴有一对称平面, 电子云分布在平面的上下方, 受核的约束小, 键的极化性(度)大;

4. 成键的两个碳原子可以沿着键轴“自由”旋转

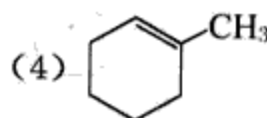
成键的两个碳原子不能沿着键轴自由旋转



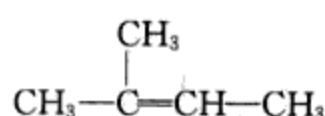
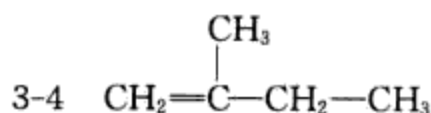
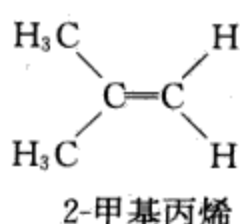
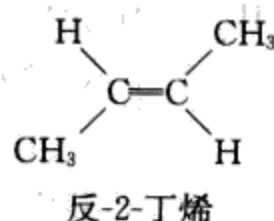
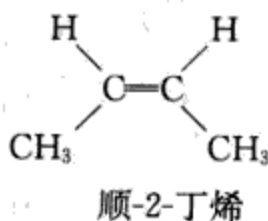
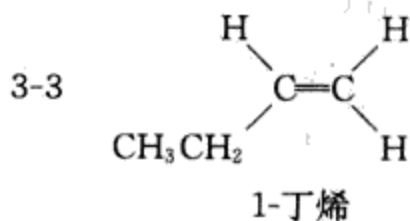
错误。应为 3-甲基-1-丁烯



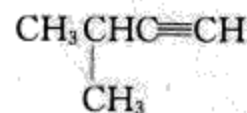
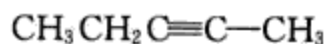
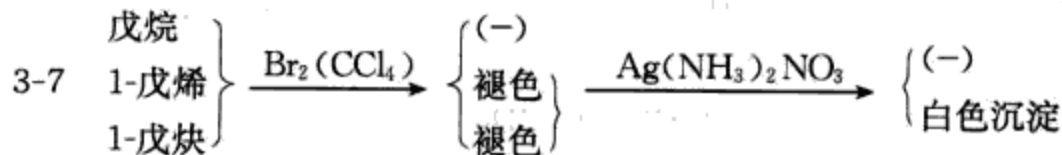
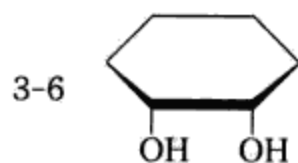
错误。应为 4-甲基-3-乙基-2-庚烯



错误。应为 1-甲基环己烯



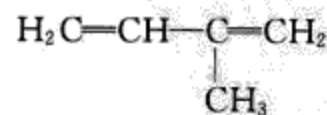
3-5  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , “F” 具有很强的吸电子效应, 因此 “ $\text{CF}_3$ ” 是一个很强的吸电子基团并与双键直接相连, 氢首先加到距吸电子基团较近的双键碳原子上, 这样形成的正碳离子相对稳定。



1-戊炔

2-戊炔

3-甲基丁炔



1,4-戊二烯

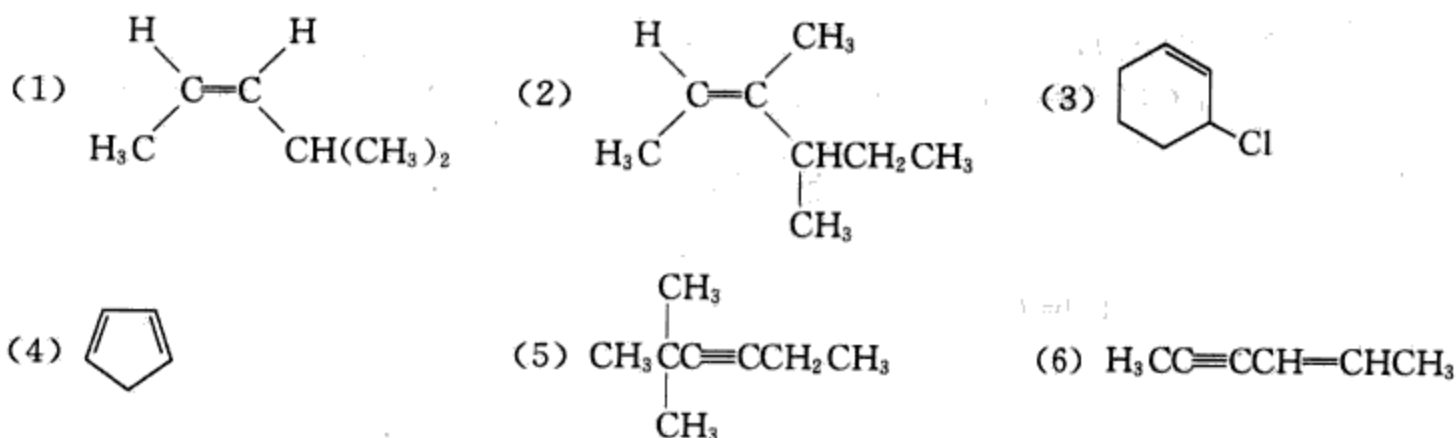
1,3-戊二烯

2-甲基-1,3-丁二烯

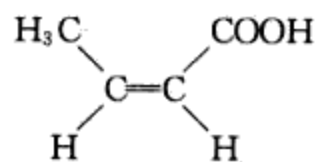
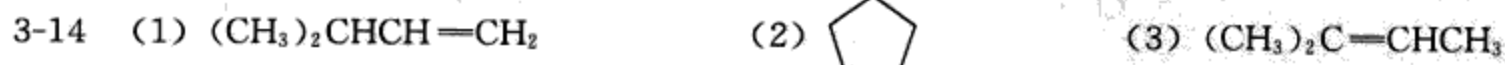
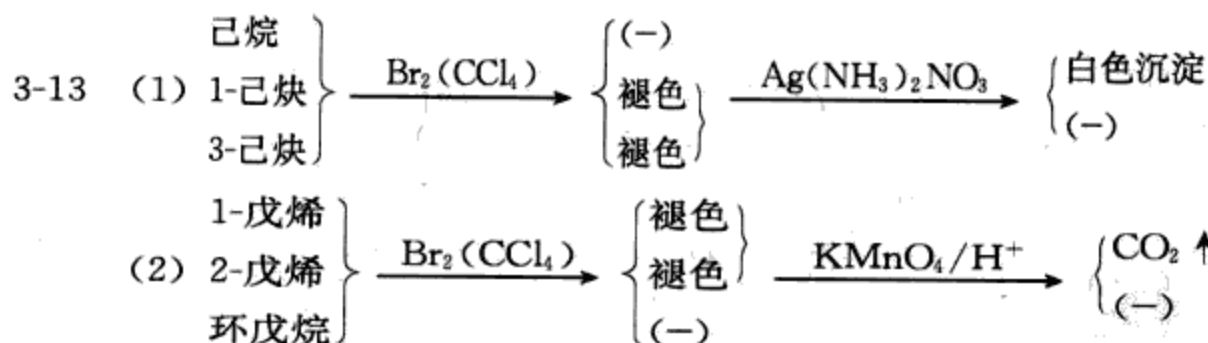
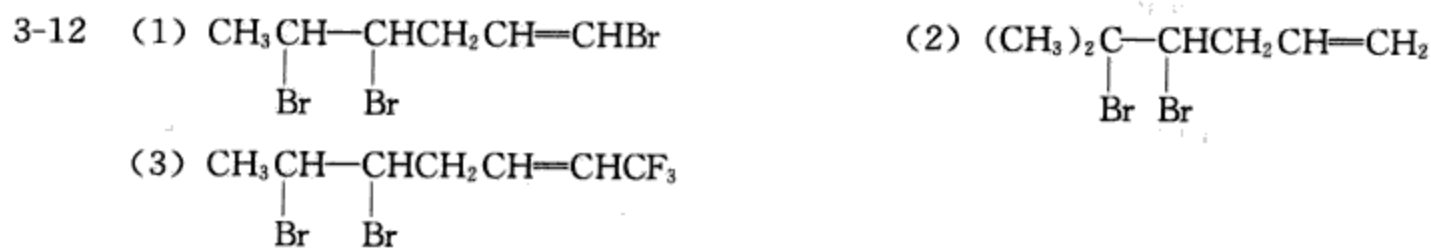
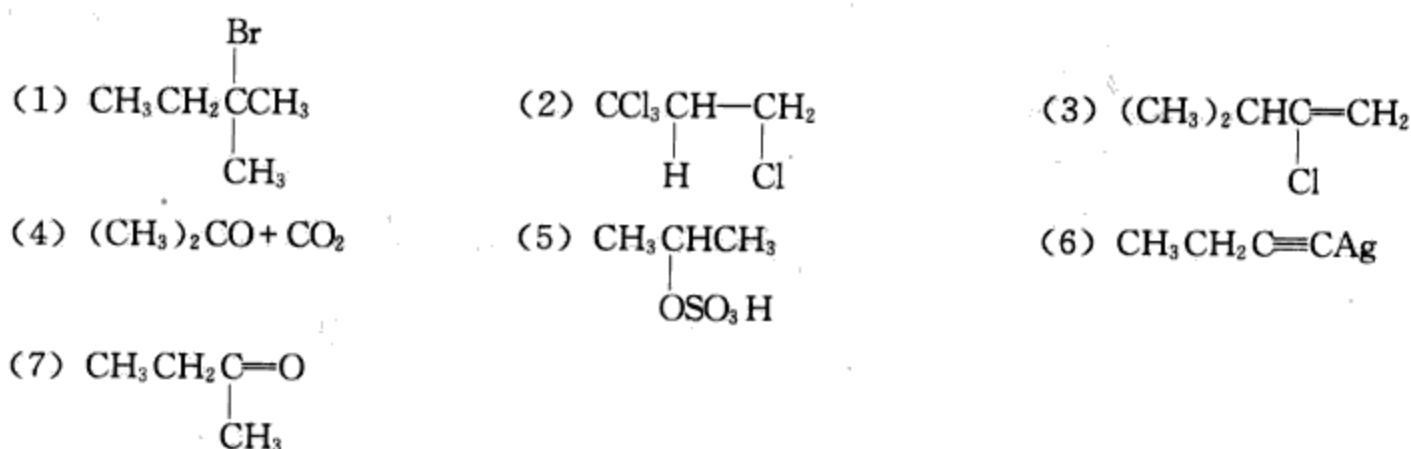


- 3-9 (1) (E)-3-乙基-2-己烯 (2) 3-乙基-1-戊烯  
 (3) 5-甲基-4-乙基-3-辛烯 (4) 4-甲基-3-戊烯-1-炔  
 (5) (3E,5E)-3,5-二甲基-3,5-壬二烯 (6) 4-甲基-1-己烯-5-炔

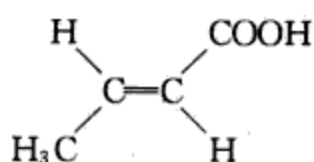
3-10



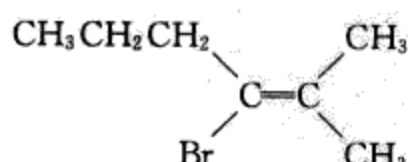
3-11



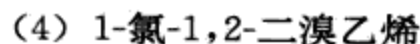
顺 (Z)



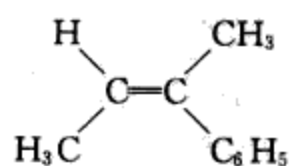
反 (E)



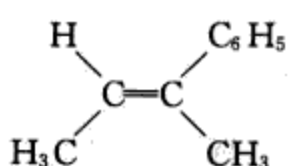
无



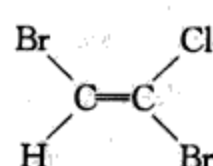




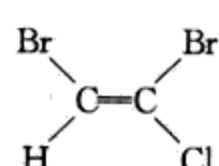
反 (Z)



顺 (E)



反 (E)

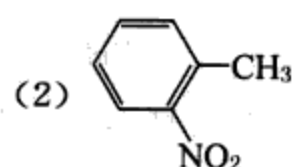
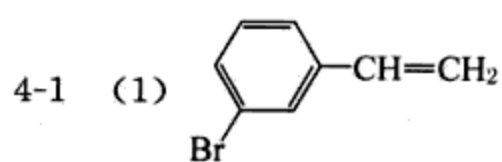


顺 (Z)

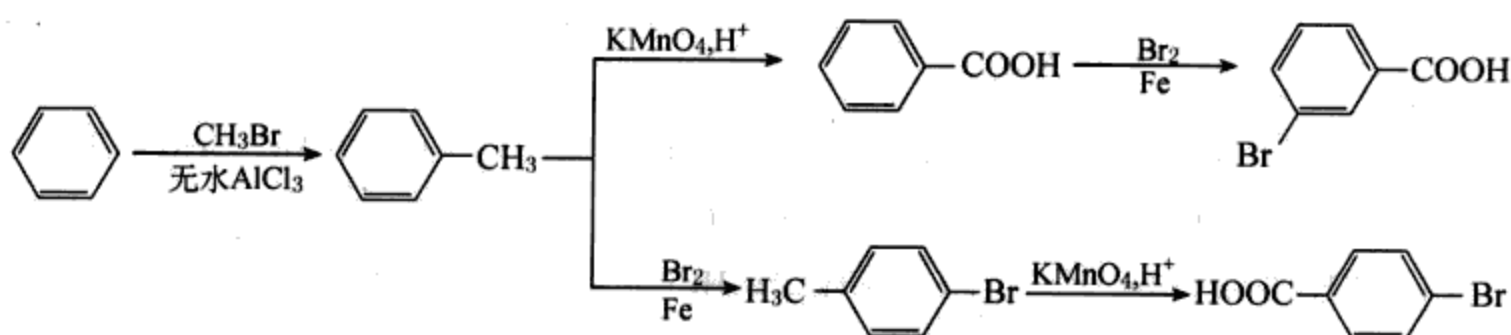
3-17 稳定性次序为: (4) &gt; (1) &gt; (3) &gt; (2)

3-18 A.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$  B.  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 

## 第四章



4-2

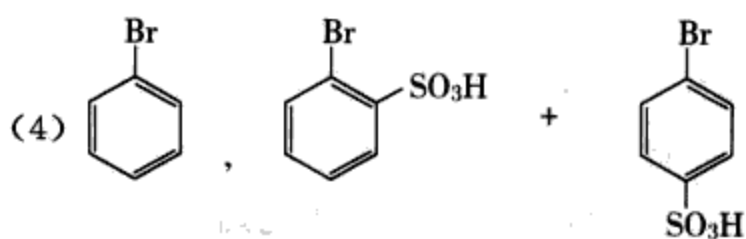
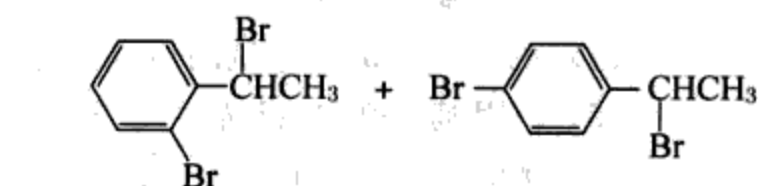
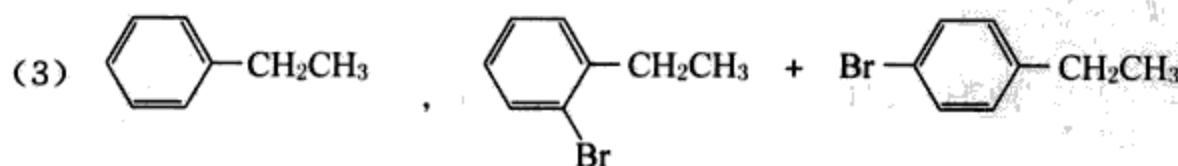
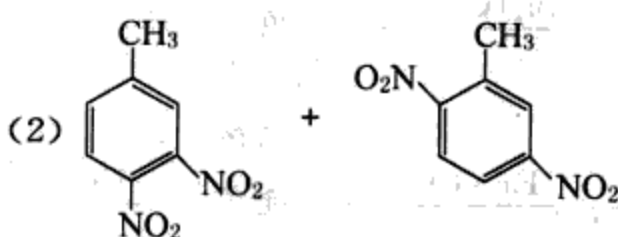
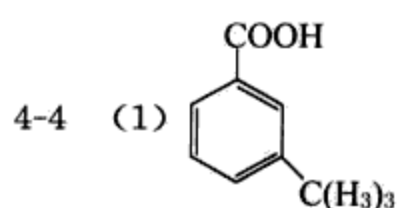
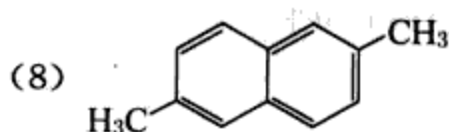
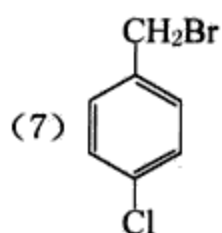
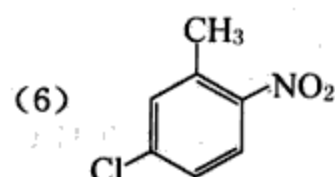
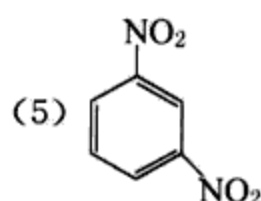


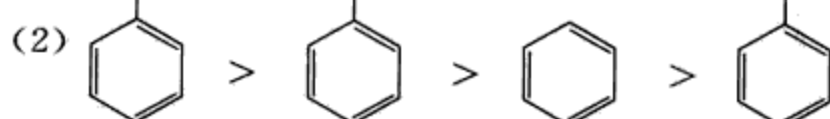
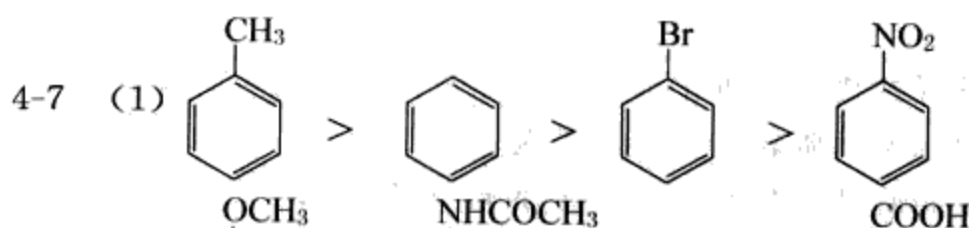
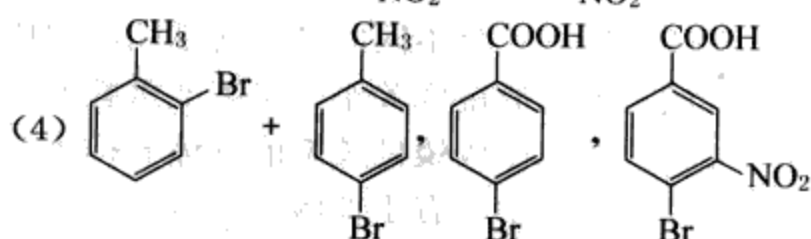
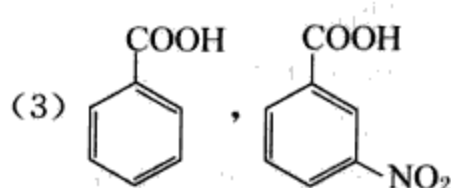
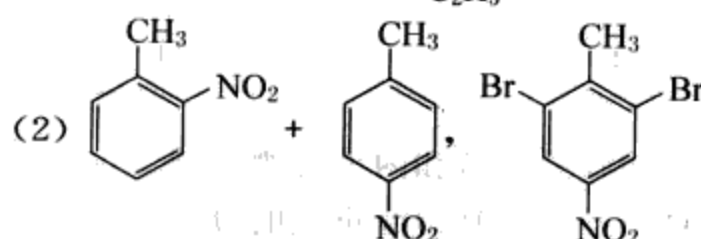
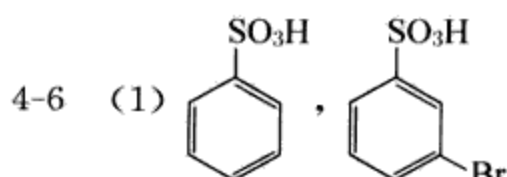
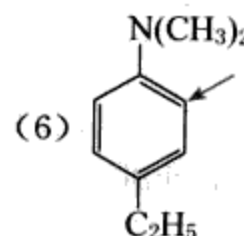
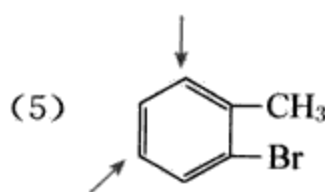
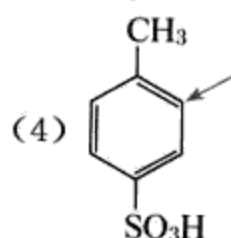
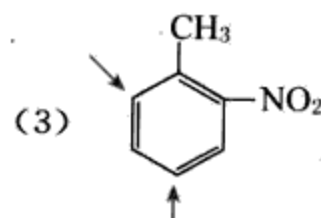
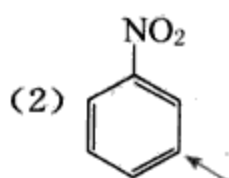
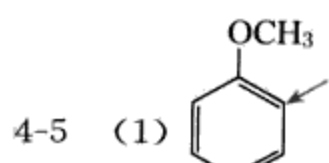
4-3 (1) 间-溴甲苯

(2) 均-三甲苯

(3) 2-苯基丙烯

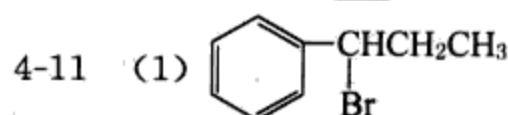
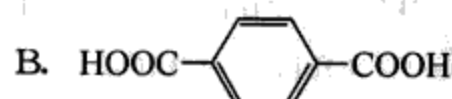
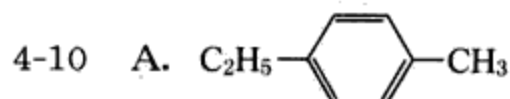
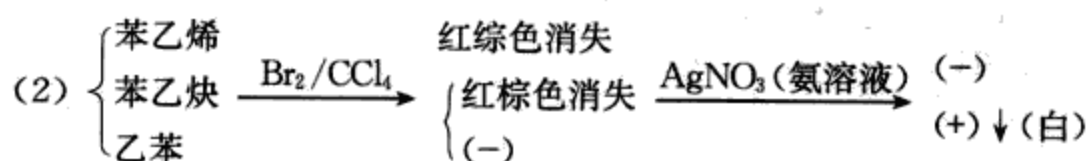
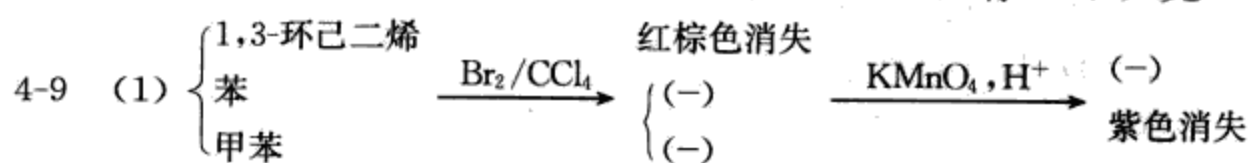
(4) β-萘磺酸



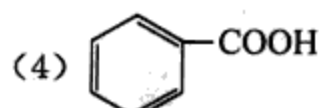
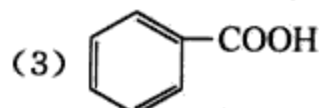


(3) 对-二甲苯 > 甲苯 > 对-甲基苯甲酸 > 对-苯二甲酸

4-8 (1) 有 (2) 无 (3) 无 (4) 无 (5) 有 (6) 无

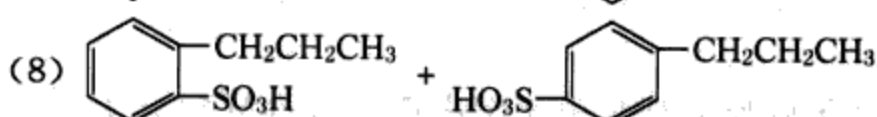
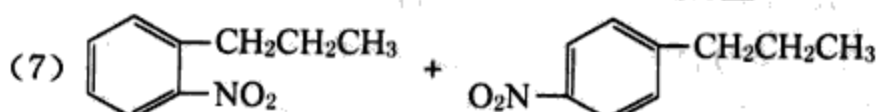


(2) 不反应



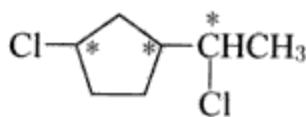
(5) 不反应

(6) 不反应



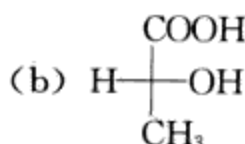
### (2) A 环

## 第五章



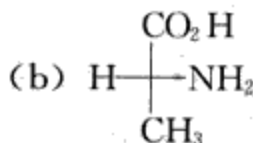
C.

b、d. 无手性碳



(8) 能使偏振光的偏振面旋转的化合物称为旋光性化合物。

5-9 (1) 与 (2); (3) 与 (4)



(2)  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{CH}_2\text{OH}$

(1) 与 (4) 及 (2) 与 (3) 互为对映体; (1) 与 (2)、(3) 及 (4) 与 (2)、(3) 互  
对映体。

## 第六章

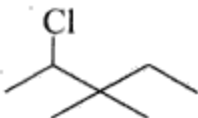
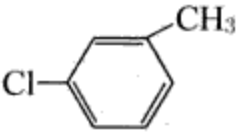
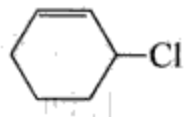
卤代烷的亲核取代反应与  $\beta$ -消除反应都是由于碳卤键的极性导致分子中的  $\alpha$ -碳、 $\beta$ -氢



带正电荷，而这些带正电荷的部位受带负电荷试剂（亲核试剂或碱）的进攻，而发生上述反应。这两种反应的差别为：亲核取代反应中亲核试剂进攻  $\alpha$  碳，亲核试剂与该原子生成新的  $\sigma$  键；而  $\beta$ -消除反应中，带负电荷的试剂（碱）进攻  $\beta$  碳上的氢， $\beta$  碳上的氢伴随卤原子离去， $\alpha$  碳和  $\beta$  碳之间生成新的  $\pi$  键。

6-3 2-溴-2-丁烯 < 1-苯基-2-溴丁烷 < 3-溴-1-丁烯

6-4 (1) 2,3,3-三甲基-1-溴丁烷； (2) 三碘甲烷（碘仿）； (3) 叔丁基氯；  
(4) 对-溴苄基氯； (5) 2-甲基-1-碘-3-戊烯

6-5 (1)  (2)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  (3)  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$   
(4)  (5) 

6-6 伯卤代烷发生  $\text{S}_{\text{N}}2$  反应时的反应速率受中心碳原子所连接烷基体积影响。其体积越大，对亲核试剂从离去基团背面进攻中心碳原子的阻碍越大，反应越慢。

6-7 叔丁基有 3 个烷基，其位阻作用使叔丁基倾向于转变为平面结构，其给电子效应使叔丁基电荷分散，这均有利于叔丁基正碳离子稳定。

6-8 (1)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

(2)  (3) 

(4)  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_3$

(5)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{MgBr})\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_3$

6-9 (1)  $\text{S}_{\text{N}}2$ ; (2)  $\text{S}_{\text{N}}1$ ; (3)  $\text{S}_{\text{N}}2$ ; (4)  $\text{S}_{\text{N}}1$ ; (5)  $\text{S}_{\text{N}}2$

6-10 (1) 3-甲基-1-丁烯； (2) 2,3-二甲基-1-丁烯，2,3-二甲基-2-丁烯（主产物）；  
(3) 2,3-二甲基-1-丁烯

6-11 (1) 和 (2) 与硝酸银溶液在室温或加热下，均不会产生溴化银沉淀；  
(3) 和 (4) 会产生溴化银； (5) 与硝酸银溶液在加热下，会产生溴化银沉淀。

6-12

(1)	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHBr}$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$
$\text{AgNO}_3$ 醇溶液	(-)	$\text{AgCl} \downarrow$	(-)
$\text{AgNO}_3$ 醇溶液；加热	(-)		$\text{AgCl} \downarrow$

(2)	氯苯	苄氯	2-苯基氯乙烷
$\text{AgNO}_3$ 醇溶液	(-)	$\text{AgCl} \downarrow$	(-)
$\text{AgNO}_3$ 醇溶液；加热	(-)		$\text{AgCl} \downarrow$

6-13 (1)  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Br} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ;

(2)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Br} > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br} > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ;

(3)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} > (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br} > (\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Br}$ ;

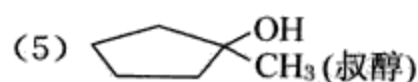
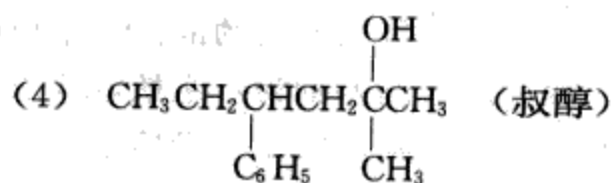
(4)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{Br} > (\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ 。

## 第七章

7-1 (1) 3-乙基-2-戊烯醇（伯醇） (2) 1,2-二苯基乙醇（仲醇）



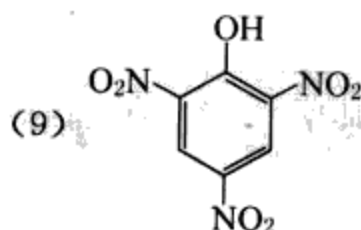
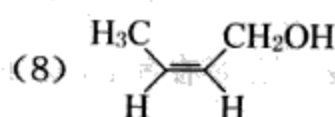
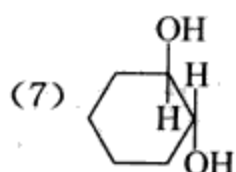
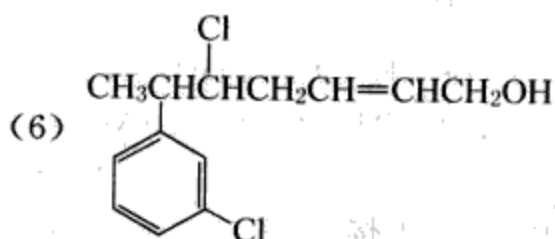
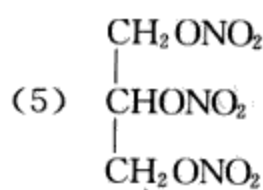
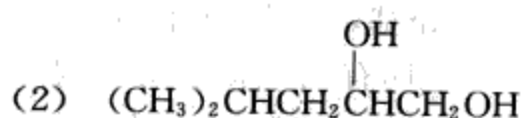
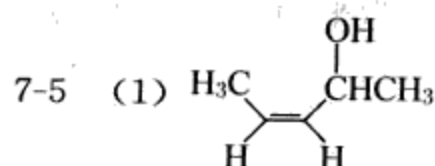
(3) 反-2-甲基环己醇 (仲醇)



7-2 对硝基甲苯  $\xrightarrow{\text{NaOH溶液}}$  对硝基甲苯 (在有机层, 不反应)  
 对甲基苯酚  $\xrightarrow{\text{NaOH溶液}}$  对甲基苯酚钠 (在水层)  $\xrightarrow{\text{酸化}}$  对甲基苯酚 (在室温析出)

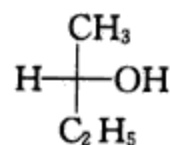
7-3 (1)  $d > c > a > b$ ; (2)  $c > b > a > d$ 

- 7-4 (1) 2-苯基乙醇 (2) 2-丙烯醇 (3) 3,3-二甲基丁醇  
 (4) 2-巯基乙醇 (5) 甘油-3-磷酸酯 (6) 2-甲基-1,4-丁二醇  
 (7) 顺-3-甲基-1-环己醇的优势构象 (8) 1-甲基-2-环戊烯醇  
 (9) 反-1,2-环戊二醇 (10) 4-烯丙基-2-甲氧基苯酚

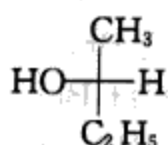


- 7-6 (1)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$  (2)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_3$  (3)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SNa}$   
 (4)  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHSO}_3\text{Na} \\ | \quad | \\ \text{S} \quad \text{S} \\ | \quad | \\ \text{Hg} \end{array}$  (5)  $\text{NaO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OH}$  (6)  $\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$   
 (7)  $\begin{array}{c} \text{S} \quad \text{S} \\ | \quad | \\ \text{Hg} \end{array}$

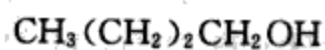
7-7 根据题意, 得:



S-2-丁醇



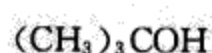
R-2-丁醇



正丁醇

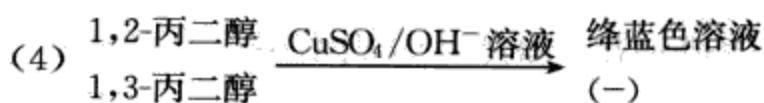
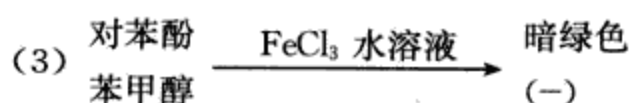
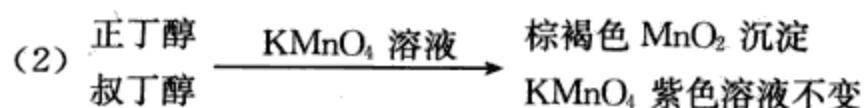


异丁醇

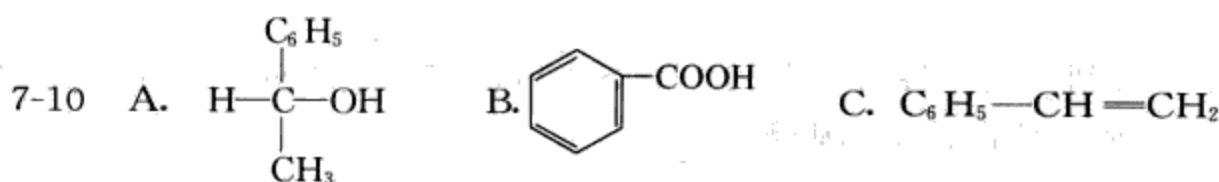


叔丁醇

7-8 (1) 1-戊醇  $\xrightarrow{\text{Br}_2 \text{ 的 } \text{CCl}_4 \text{ 溶液}}$  不褪色  
 2-戊烯-1-醇  $\xrightarrow{\text{Br}_2 \text{ 的 } \text{CCl}_4 \text{ 溶液}}$  褪色

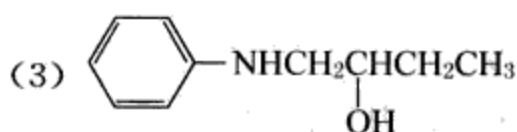


- 7-9 (1) 2-甲基-2-戊烯 (主) 和 4-甲基-2-戊烯  
 (2) 1-苯基-1-丁烯 (主) 和 1-苯基-2-丁烯  
 (3) 2,3-二甲基-2-丁烯 (主) 和 2,3-二甲基-1-丁烯  
 (4) 1-甲基-1-环己烯 (主) 和 1-亚甲基环己烷  
 (5) 2-丁烯 (主) 和 1-丁烯  
 (6) 2-甲基-2-丁烯 (主) 和 2-甲基-1-丁烯

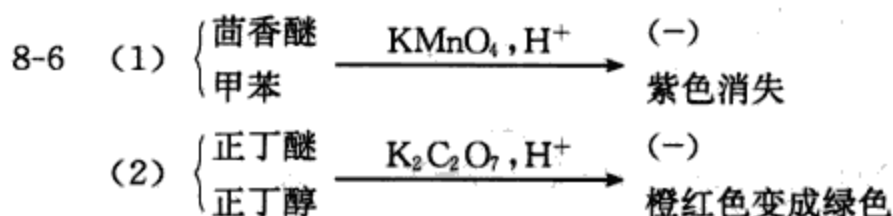
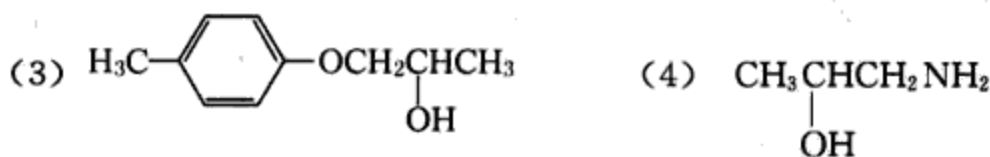
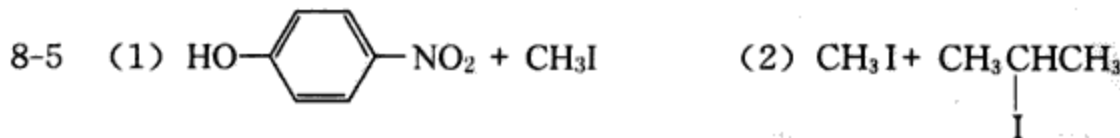


## 第八章

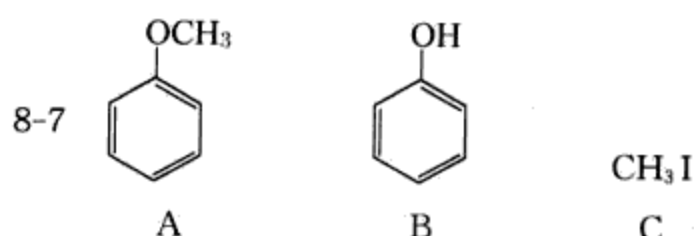
8-1 因为发生反应时是亲核试剂  $\text{Br}^-$  进攻甲基碳原子, 导致甲氧基中的 C—O 键断裂, 与手性碳相连的价键没有发生断裂, 所以手性碳的构型保持不变, 仲丁醇的构型和旋光性与原来有旋光性的反应物构型相同。



- 8-3 (1) 甲异丙醚 (2) 3-甲氧基戊烷  
 (3) 间-硝基苯乙醚 (4) 2-乙基环氧乙烷



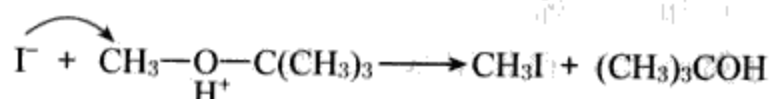




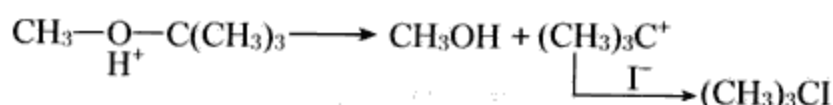
8-8 (1) 加入少量金属钠，乙醇生成钠盐，加水，分去水层。干燥醚层，蒸馏即得纯乙醚。

(2) 加入 10% NaOH 溶液，对-甲酚生成酚钠盐，分去水层。干燥有机相，蒸馏即得苯甲醚。

8-9 反应 (1) 中的溶剂乙醚极性低，有利于按  $\text{S}_{\text{N}}2$  机制进行，亲核试剂  $\text{I}^-$  进攻  $\text{CH}_3$ ，生成碘甲烷和叔丁醇：



在反应 (2) 中，溶剂水的极性大，有利于按  $\text{S}_{\text{N}}1$  机制进行，生成叔丁基正碳离子，叔丁基正碳离子与碘负离子结合成叔丁基碘：



## 第九章

9-1 2-丁烯醛的 2,4-二硝基苯腙为红色，因其共轭体系较长，可见光吸收波长较长。

9-2 一方面 1 位氢的酸性较 3 位氢弱，不利于生成该烯醇异构体，另一方面该烯醇异构体的烯醇双键未与羰基共轭其稳定性较差。

9-3  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})=\text{CHCHO}$

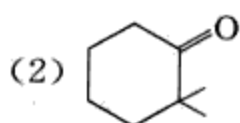
9-4 (1), (2), (5), (6), (8) 能发生碘仿反应。

9-5 (1) 6-甲基-3-庚酮 (2) 3,4-二甲基-2-乙基己醛

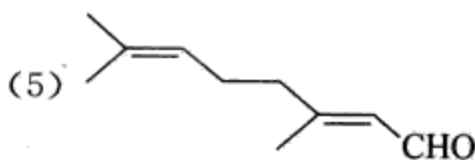
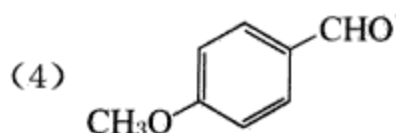
(3) 3-甲基-1-苯基-2-丁酮 (4) 4-甲基-3-戊烯醛

(5) 2,2,3-三甲基环己酮

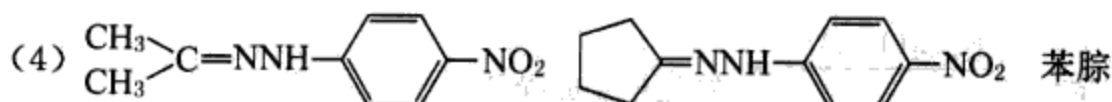
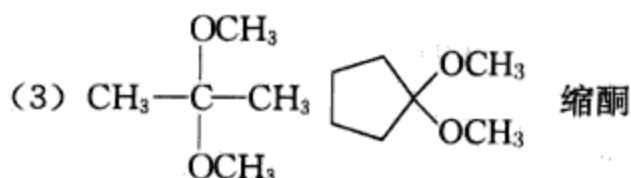
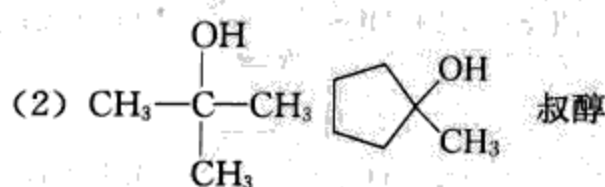
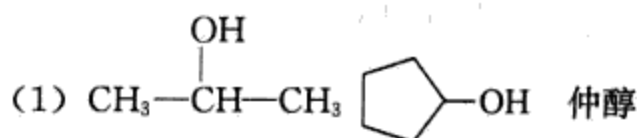
9-6 (1)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$

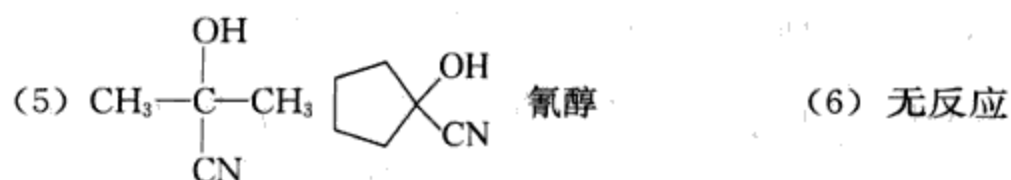


(3)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$



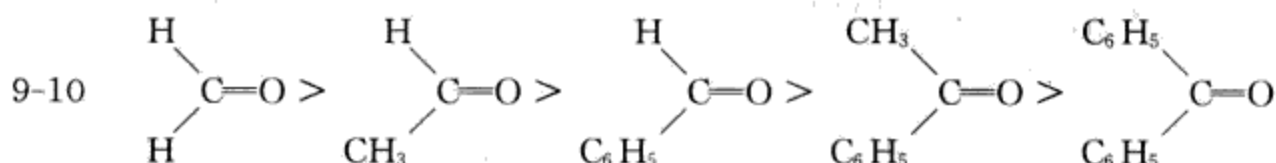
9-7



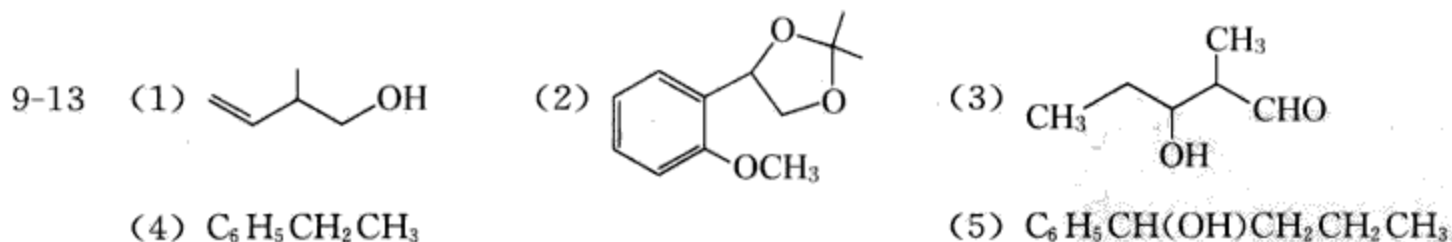
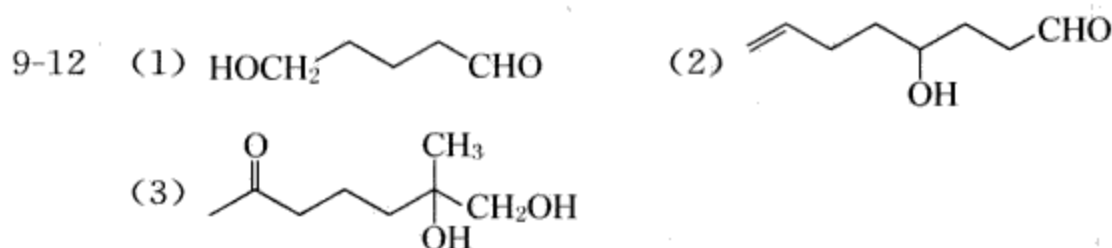
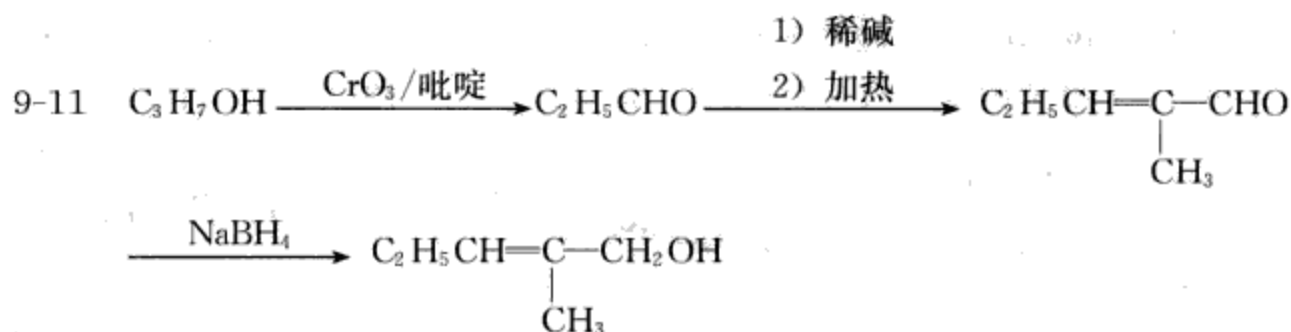


9-8 酮 1  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , 酮 2  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$ , 酮 3  $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ ; 酮 1, 酮 3 还原后能产生手性分子, 酮 2 的还原产物有对称面, 是非手性分子。

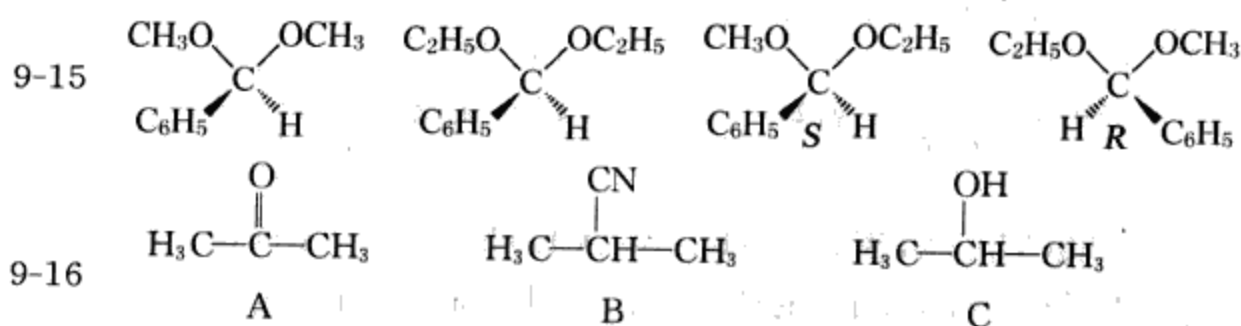
9-9 (1) a.  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgX}$ ; b.  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{MgX} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ ; (2)  $(\text{CH}_3)_3\text{CMgX} + \text{HCHO}$ ; (3) a. 4-辛酮 +  $\text{XMgCH}_2\text{CH}_3$ ; b. 3-庚酮 +  $\text{XMgCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ; c. 3-己酮 +  $\text{XMgCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。醇 (1), 醇 (2) 尚可用醛酮加以还原的方法制备。



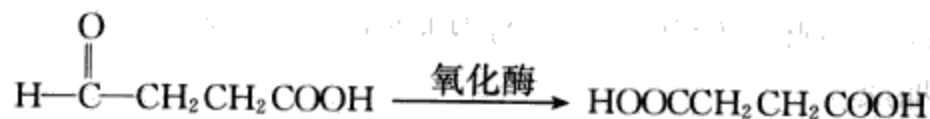
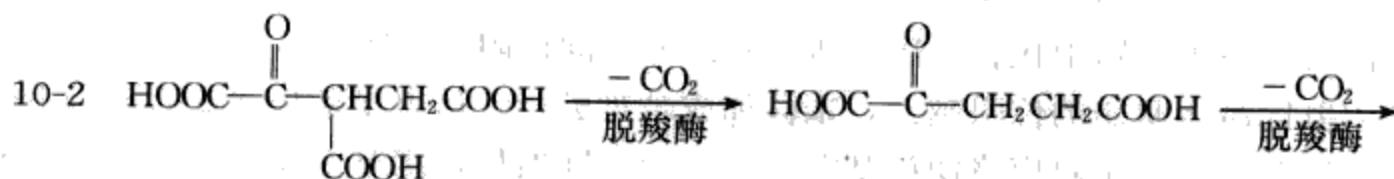
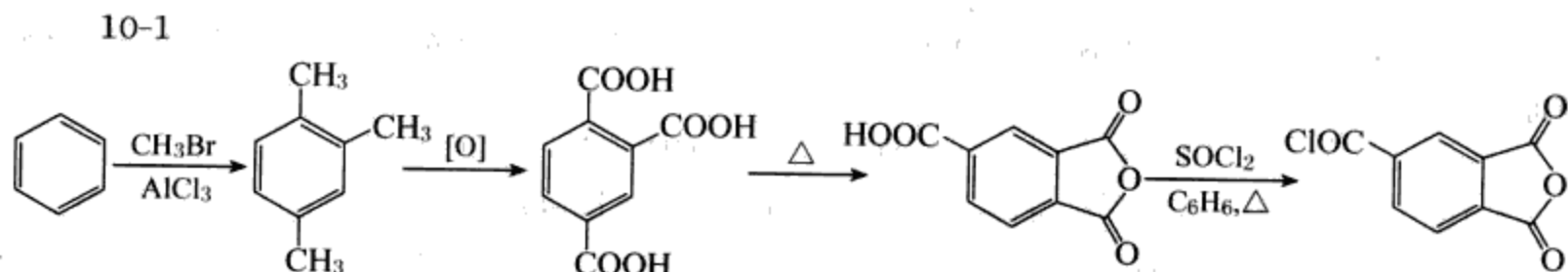
从空间效应考虑, 题中化合物羰基所连基团的空间位阻大小为:  $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{H}$ 。羰基所连位阻基团越多基团的位阻越大, 亲核加成越难进行。从电子效应考虑, 甲基是给电子基, 它对羰基的给电子效应将使羰基碳上电子云密度增加; 羰基与苯环共轭使羰基碳上电子云密度有较大幅度的提高。因此, 羰基上连有的甲基和苯基越多, 羰基碳的电子云密度提高越多, 越不利于亲核加成。



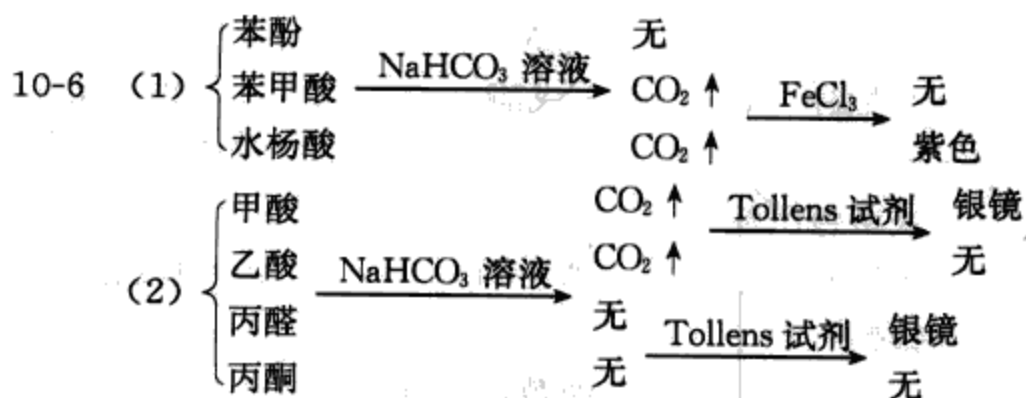
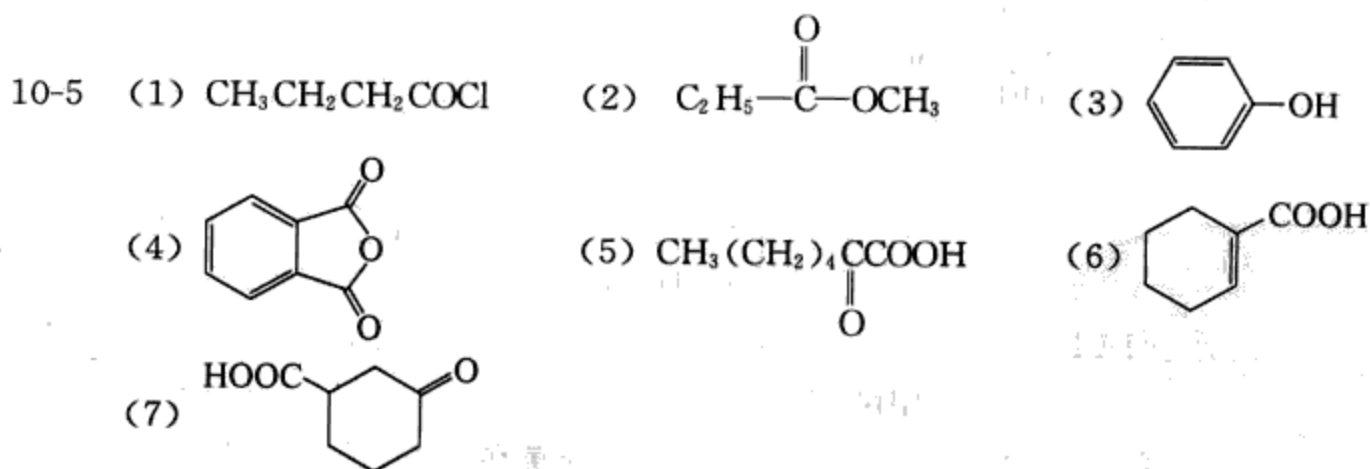
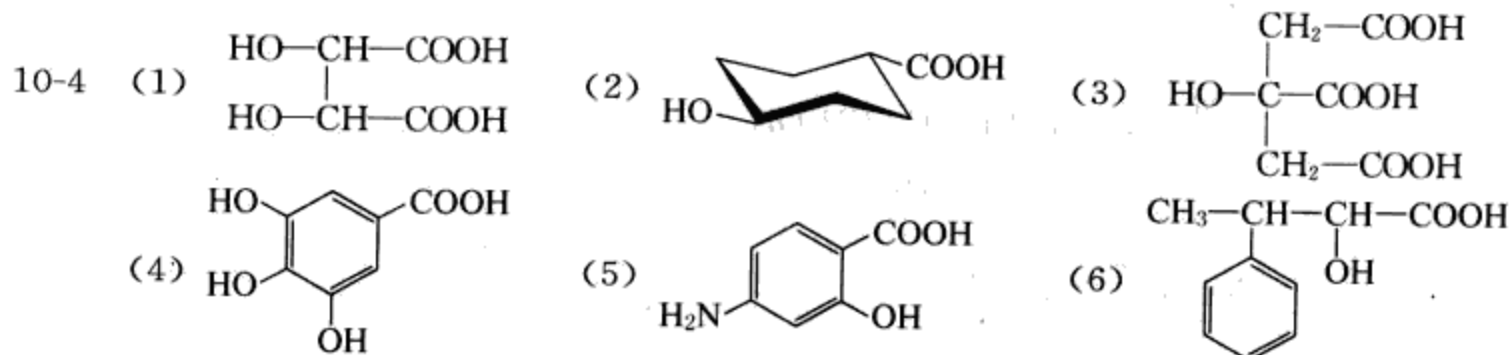
9-14	甲醛	乙醛	2-丁酮
(1) $\text{I}_2/\text{NaOH}$	—	淡黄色沉淀	淡黄色沉淀
Tollens 试剂	—	银镜	—
(2)	2-戊酮	3-戊酮	2,4-戊二酮
$\text{Br}_2$	—	—	棕色褪去
$\text{I}_2/\text{NaOH}$	淡黄色沉淀	—	—
(3)	苯甲醛	苯乙酮	2-苯基乙醇
Tollens 试剂	银镜	—	—
$\text{I}_2/\text{NaOH}$	—	淡黄色沉淀	—



## 第十章



- 10-3 (1) 2-甲基-2-戊烯酸 (2) 3-苯基丁酸 (3) 2-甲基-2-环己基丙酸  
(4) 4-硝基-3-溴苯甲酸 (5) 2-酮己二酸 (6) 3-羟基十二酸

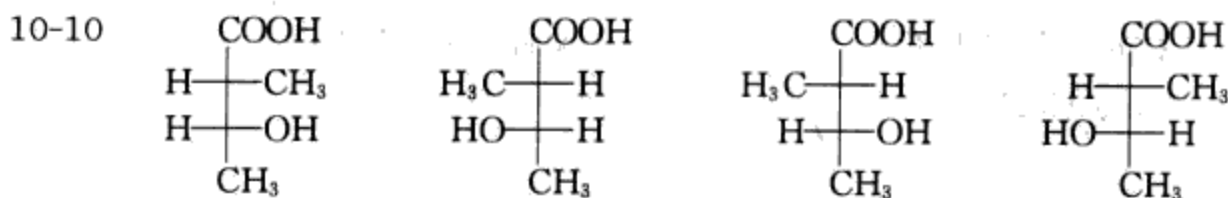
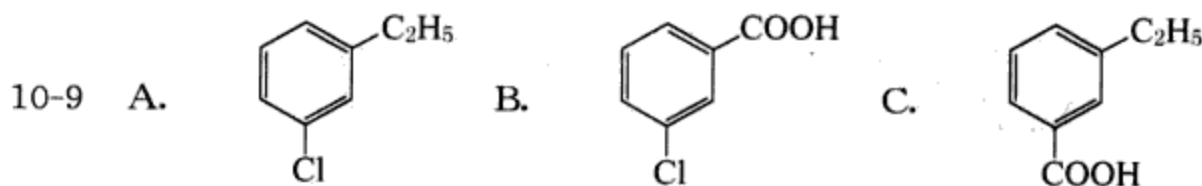


10-7 (1) 丙二酸 > 甲酸 > 苯甲酸 > 乙酸 > 丙酸

(2) p-溴苯甲酸 > 苯甲酸 > p-甲基苯甲酸

10-8 (1)  $\text{CH}_3\text{OH} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} > (\text{CH}_3)_2\text{CHOH} > (\text{CH}_3)_3\text{COH}$

(2)  $\text{HCOOH} > \text{Cyclopentyl-COOH} > \text{1-methylcyclopentyl-COOH} > \text{1-(1-methylethyl)cyclopentyl-COOH}$



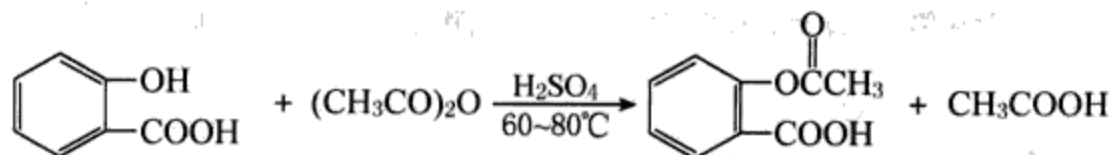
## 第十一章

11-1 (1) 3,3-二甲基戊二酸酐

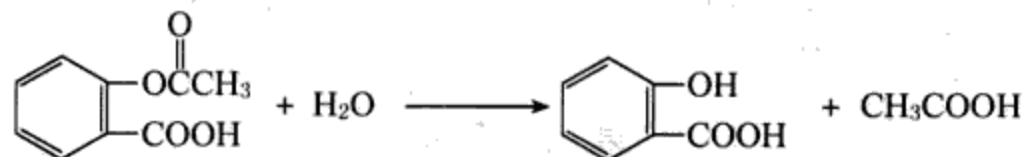
(2) 2-甲基-δ-庚内酯

(3) N-乙基-N-苯基苯甲酰胺

11-2 (1) 水杨酸与乙酐或乙酰氯进行乙酰化反应, 可制得乙酰水杨酸。



(2) 乙酰水杨酸在干燥的空气中稳定, 在湿气中即缓慢水解为水杨酸和醋酸。



(3) 用  $\text{FeCl}_3$  检查, 若阿司匹林样品遇三氯化铁溶液显紫红色, 说明阿司匹林有发生水解, 产生了水杨酸的现象。

11-3 (2)

11-4 (1) 丙酐

(2) 乙丙酐

(3) 邻苯二甲酰亚胺

(4) 2-苯基乙酸甲酯

(5) 乙酸苄酯

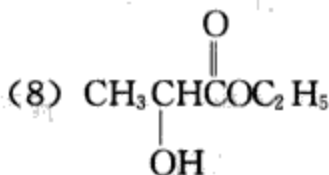
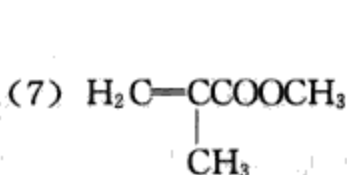
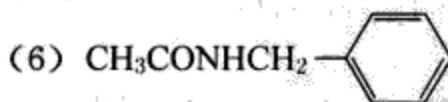
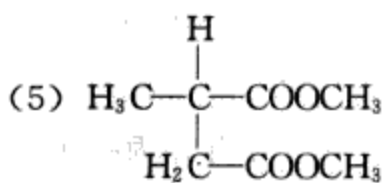
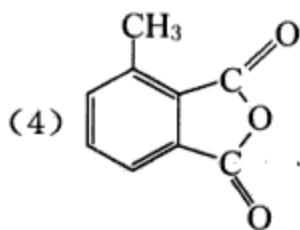
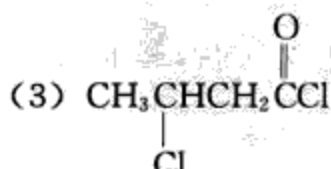
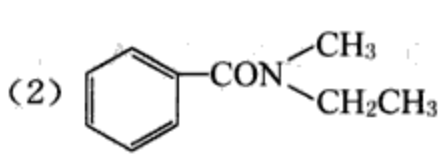
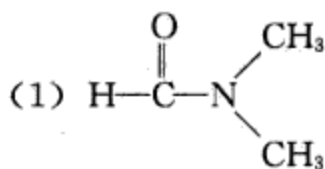
(6) γ-戊内酯

(7) 丙酰胺

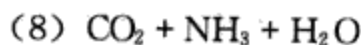
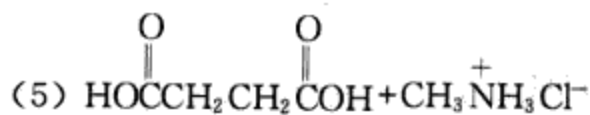
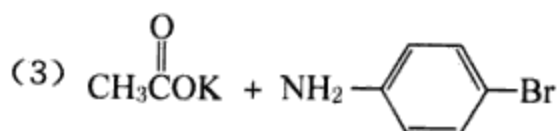
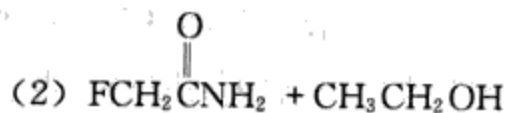
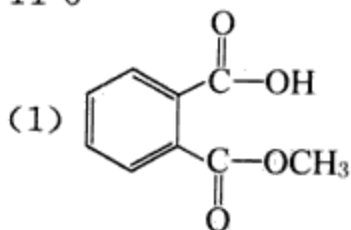
(8) N-甲基丙酰胺

(9) 2-甲基丙酰氯

11-5



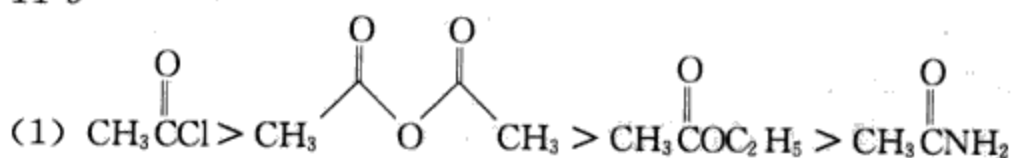
11-6



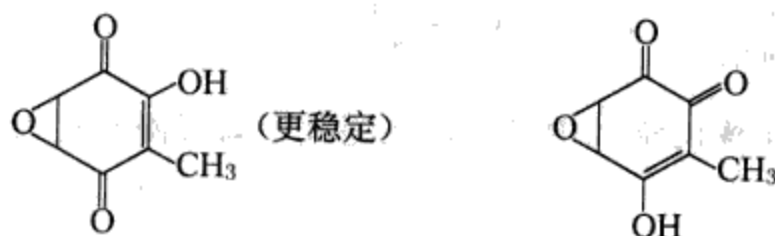
11-7 (2)

11-8 邻苯二甲酰亚胺氮原子受两个吸电子的羰基影响, 致使氮原子的电子云密度较低, 有利于增加 N-H 键的极性, 从而使氢易于解离而表现出酸性, 故能溶于稀碱。

11-9



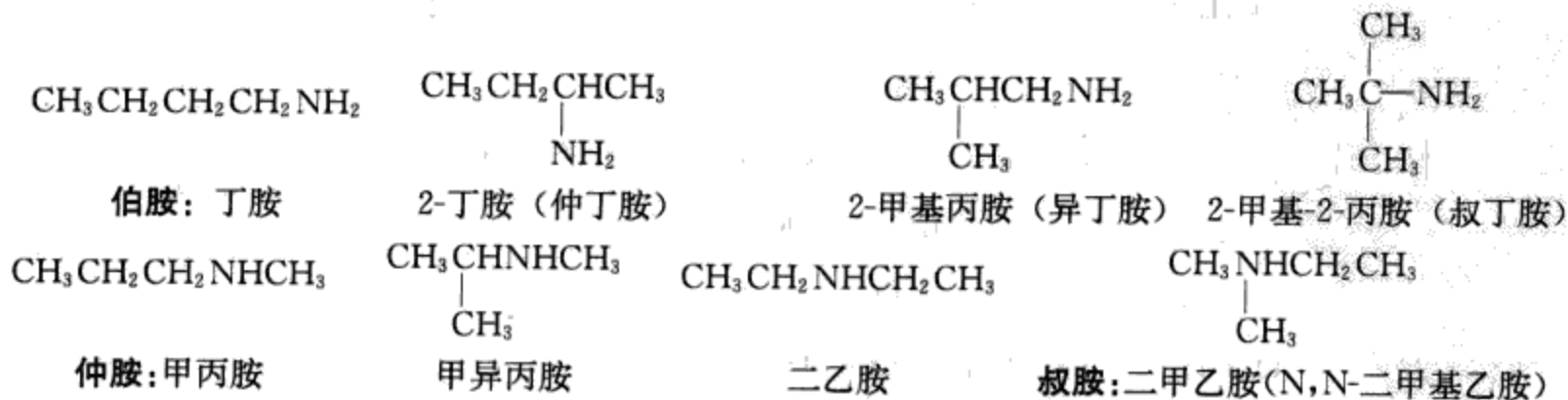
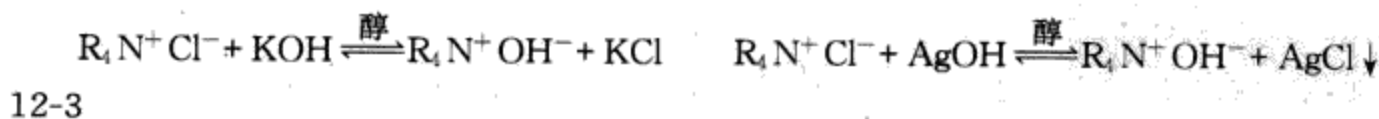
11-10



## 第十二章

12-1 由于伯、仲、叔胺氮原子上连接的氢原子数目不同(分别为 2、1、0 个)及空间效应的影响, 伯、仲、叔胺分子与水分子形成氢键的能力依次减弱, 故它们在水中的溶解度也依次降低。同理, 伯胺形成分子间氢键的能力强于仲胺, 而叔胺氮原子上没有氢, 不能形成分子间氢键, 故沸点顺序也是伯胺 > 仲胺 > 叔胺。

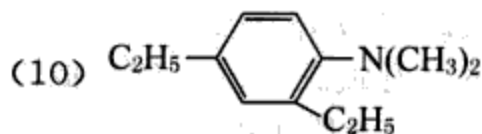
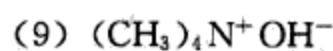
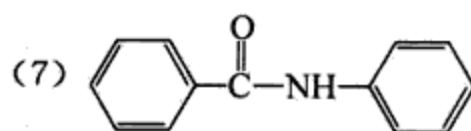
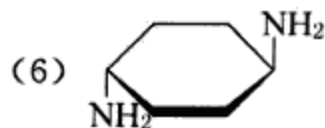
12-2  $\text{R}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$  与  $\text{KOH}$  (或  $\text{NaOH}$ ) 在醇溶液中反应, 由于  $\text{KCl}$ 、 $\text{NaCl}$  在醇中溶解度低, 以沉淀析出, 能促使平衡向生成季铵碱的方向移动;  $\text{R}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$  与湿的氧化银作用, 由于  $\text{AgCl}$  沉淀的生成, 也能促使反应顺利进行。



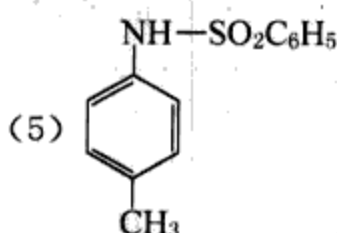
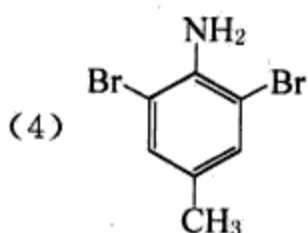
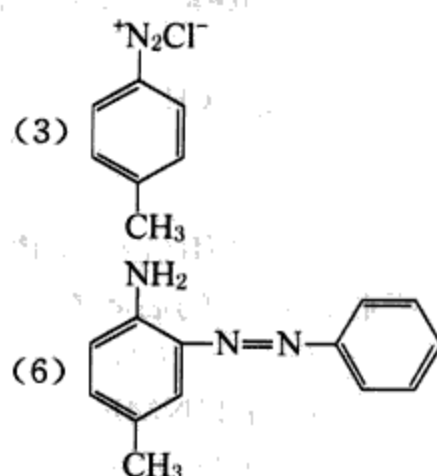
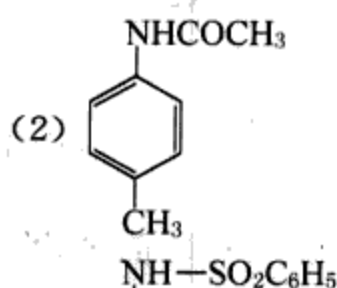
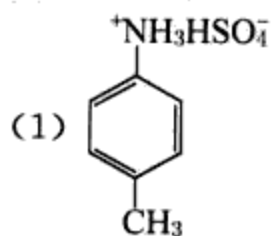
12-4 (1) N-乙基苯胺 (2) 溴化二甲基二乙基铵 (3) 2,2-二甲基-3-乙基-3-氨基戊烷



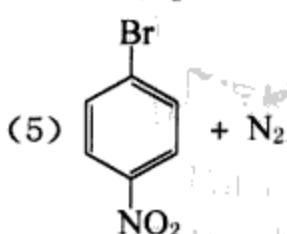
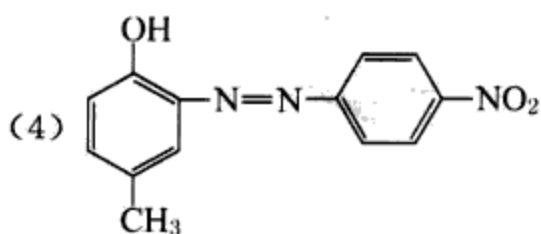
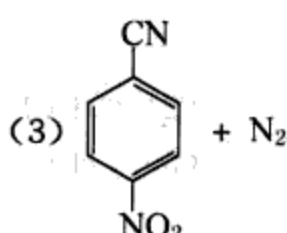
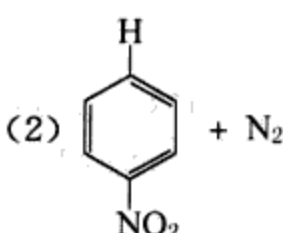
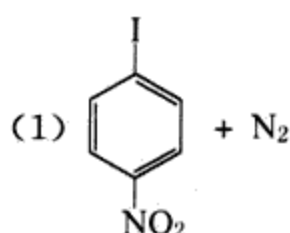
(4) 氯化重氮间-异丙基苯(3-异丙基苯重氮盐酸盐) (5) 顺-对-二乙氨基偶氮苯



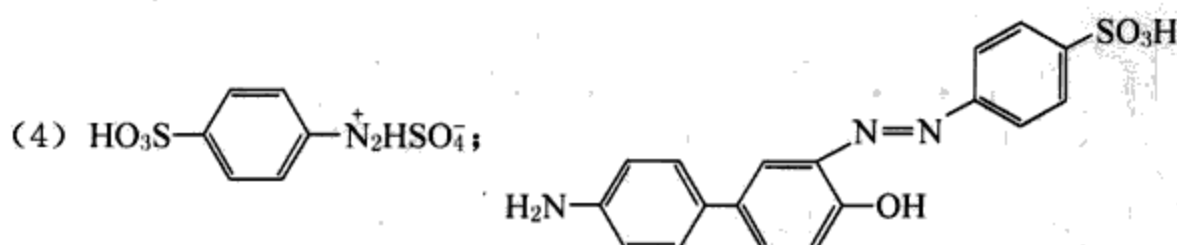
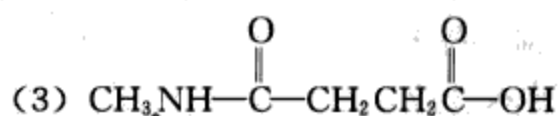
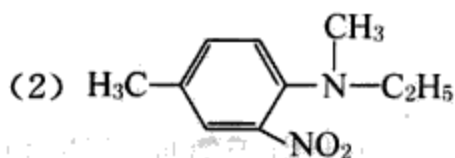
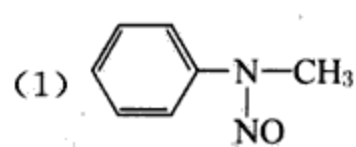
12-5



12-6

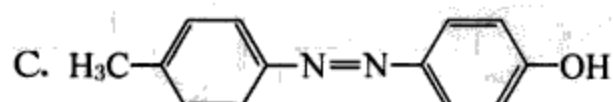
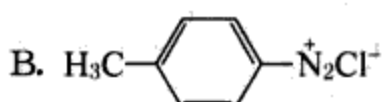
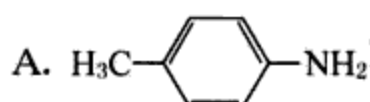


12-7



12-8 (1) DABC (2) ACB (3) DABC (4) BAC  
(5) ABC (6) B (7) D (8) C

12-9





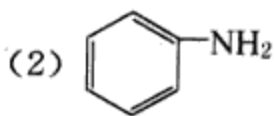
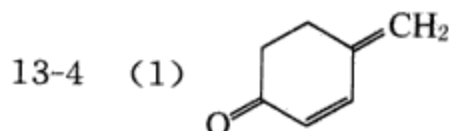
12-10 A.  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_5$ B.  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$ C.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$ 

## 第十三章

13-1 1,3-环己二烯

13-2 (1) 在  $3200\sim 3600\text{cm}^{-1}$  处有羟基的伸缩振动吸收峰, (2) 在  $1640\sim 1680\text{cm}^{-1}$  有碳碳双键的伸缩振动吸收峰, (3) 在  $2100\sim 2260\text{cm}^{-1}$  有碳碳三键的伸缩振动吸收峰。

13-3 有两组峰,  $\text{CH}_3$  上质子信号为三重峰, 而  $\text{CH}_2$  上质子的信号理论上应被 6 个甲基质子裂分成  $(6+1)$  重峰, 但在一般图谱中难以观察到清晰的七重峰, 往往看到的是一组复杂的多重峰。

(3)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHOCH}_3$ 

13-5 (2)、(3) 可用红外光谱鉴定。(2) 的前者由于分子的对称性, 在  $2100\sim 2200\text{cm}^{-1}$  处无吸收。(3) 的后者在  $1700\text{cm}^{-1}$  左右有羰基的伸缩振动吸收。

13-6 (1)  $\text{C}=\text{O}$  (2)  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  (不对称分子)13-7 (1)、(4) 用  $^1\text{H}$ NMR (2)、(3) 用 IR 谱。

13-8 (1) 4 种 (2) 4 种 (3) 4 种 (4) 2 种 (5) 2 种 (6) 5 种

13-9 (1) c (2) b

13-10

(1)  $(\text{CH}_3)_4\text{C}$ (2)  $\text{CH}_3\text{CBr}_2\text{CH}_3$ (3)  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ (4)  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (5)  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ (6)  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 

13-11



2 个信号



3 个信号

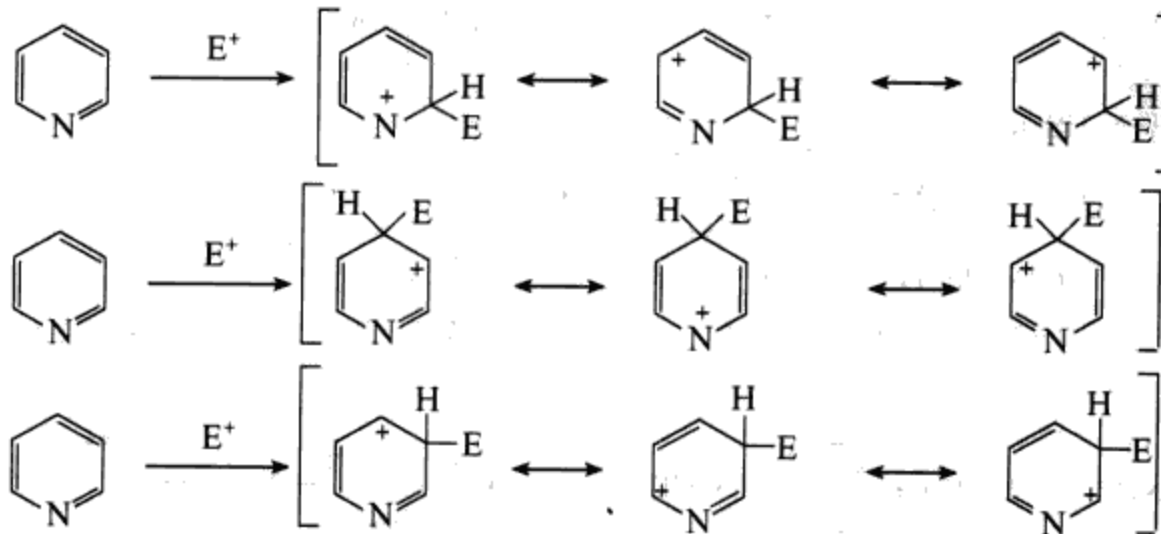


4 个信号

13-12  $(\text{CH}_3)_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3$ 13-13 A.  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ B.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ C.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 

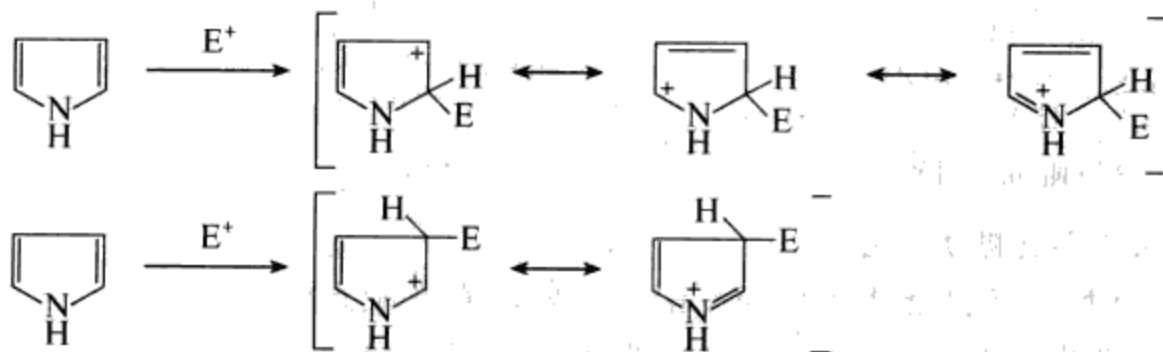
## 第十四章

14-1 吡啶环上由于氮原子的电负性大, 使得环上碳原子的电子云密度较苯低, 因此吡啶的亲电取代反应要比苯难得多, 与硝基苯相似。根据共振理论, 亲电取代反应发生在  $\beta$  位时, 产生的  $\sigma$  络合物能量更低, 亲电取代反应主要进入  $\beta$  位。





14-2 反应发生在  $\alpha$  位时, 生成的中间体有三个共振式参与共振。如果发生在  $\beta$  位, 生成的中间体只有两个共振式参与共振。因此反应发生在  $\alpha$  位时过渡态的能量更低。



- 14-3 (1) N-甲基吡咯 (2) 2, 4-二溴咪唑 (3) 4-甲基-2-乙基噻唑  
(4) 3-吡啶甲酸 (5) 5-羟基嘧啶 (6) 8-羟基喹啉  
(7) 黄嘌呤 (8) 3-吡啶乙酸

14-4 维生素是维持人体正常代谢机能不可缺少的微量有机化合物。它的作用主要是调节物质代谢、促进生长发育和维持生理功能; 大多数的维生素, 机体不能合成或合成量不足, 必须从食物中获得。

维生素按照在油脂中和水中的溶解性不同可以大致分为两类: 脂溶性维生素和水溶性维生素, 然后将功能相近的归为一族, 如 A 族、B 族、C 族等。在一族里含有多种维生素时, 再按其结构标上 1、2、3 等数字。脂溶性维生素包括维生素 A、维生素 D、维生素 E 和维生素 K。水溶性维生素包括维生素  $B_1$ 、维生素  $B_2$ 、烟酸和烟酰胺、维生素  $B_6$ 、泛酸、生物素、叶酸、维生素  $B_{12}$ 、维生素 C、维生素 P 等。

14-5 (3) > (2) > (4) > (1)

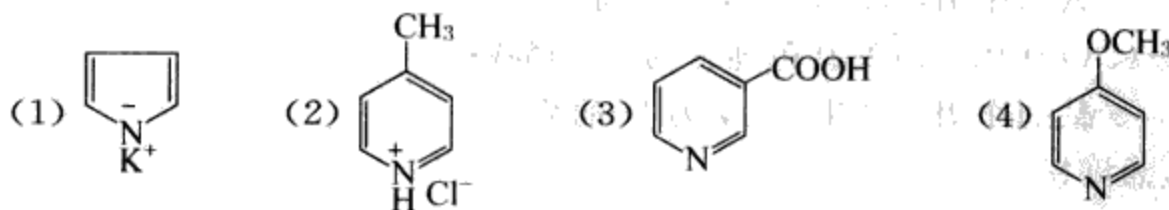
14-6 (1) (c) > (b) > (a); (2) (c) > (a) > (b); (3) (c) > (b) > (a)

14-7 (1) N1 上的孤对电子; (3) S 上的孤对电子; (4) N1 上的孤对电子; (5) O 上的孤对电子。

14-8 吡咯是具有六  $\pi$  电子的五员芳杂环, 也就是说 N 原子各向五员的闭合  $\pi$  电子共轭体系提供了 2 个电子。因此使其环上的电子云密度比苯环上的大, 因此比苯容易进行亲电取代反应。

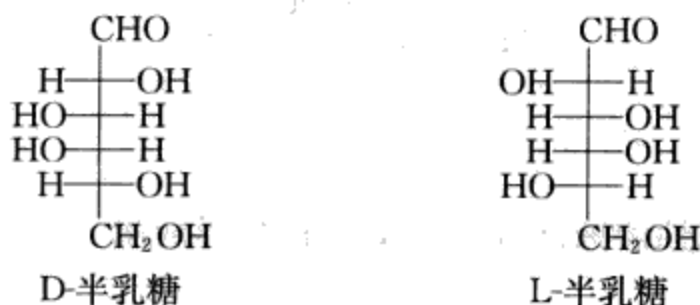
吡啶的结构与苯相似, 但由于氮的电负性较强, 与苯相比, 吡啶环上  $\pi$  电子云密度不如苯大, 因此比苯更难进行亲电取代反应。

14-9



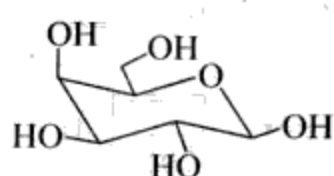
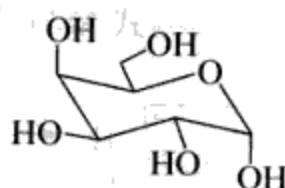
## 第十五章

15-1





15-2

 $\beta$ -D-吡喃半乳糖 $\alpha$ -D-吡喃半乳糖

在水溶液中  $\beta$ -D-吡喃半乳糖更稳定。

15-3 由于糖苷在酸性水溶液能水解成原来的糖，所以有变旋光现象。

15-4 Tollens 试剂为弱碱性氧化剂，D-葡萄糖在碱性溶液中能发生互变异构，因此还应该有互变异构糖的氧化产物，如甘露糖酸等。

15-5 (1) D-葡萄糖

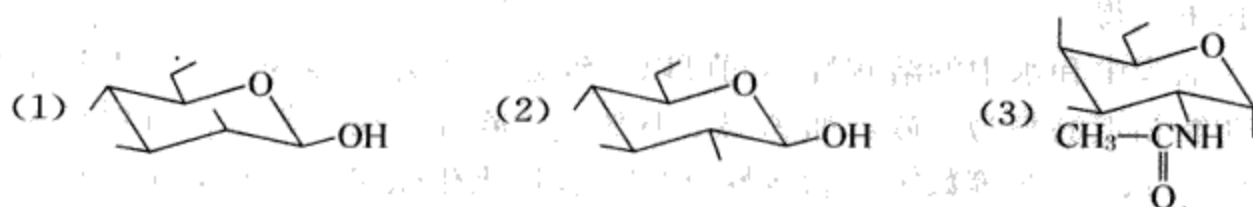
(2)  $\beta$ -D-呋喃果糖

(3)  $\alpha$ -D-2-去氧呋喃核糖

(4)  $\beta$ -D-吡喃半乳糖

(5) 苄基- $\beta$ -D-吡喃甘露糖苷

15-6



15-7

(1) D-葡萄糖和 D-甘露糖之间的差别仅在于  $C_2$  位的构型不同，像这种有多个手性碳的非对映异构体，彼此间只有一个相对应的手性碳原子的构型不同，而其余都相同，互为差向异构体 (epimer)。

(2) 连有半缩醛羟基的手性碳构型相反，其他相对应的手性碳的构型均相同的糖互为端基异构体。

(3) 糖在水溶液中自动改变比旋光度，最后达到恒定值的现象称为变旋光现象。

(4) 凡是能被弱氧化剂 (Tollens, Benedict 和 Fehling 试剂) 氧化的糖称为还原糖，如葡萄糖、麦芽糖。不能被弱氧化剂氧化的糖称为非还原糖，如蔗糖。

(5) 广义地指，糖的半缩醛羟基与其他化合物分子键合所形成的键，称为苷键。

15-8

(1) 分别与 Tollens 试剂作用，产生  $Ag\downarrow$  为麦芽糖。

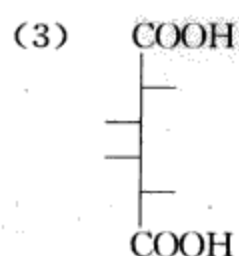
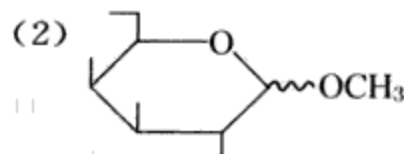
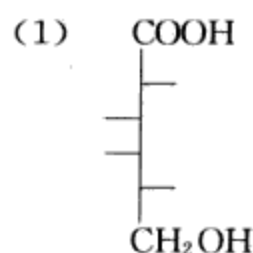
(2) 分别与  $Br_2-H_2O$  作用，溴的红色褪去为 D-葡萄糖。

(3) 分别与 Tollens 试剂作用，产生  $Ag\downarrow$  为 D-葡萄糖。

(4) 使  $I_2$  显蓝色为淀粉。

(5) 淀粉遇  $I_2$  显蓝色，纤维素则不能。

15-9



15-10 D-甘露糖在碱性溶液能发生互变异构，形成烯二醇，然后转化成 D-葡萄糖和 D-果糖。



15-11 (1) D-阿拉伯糖 (2) D-甘露糖

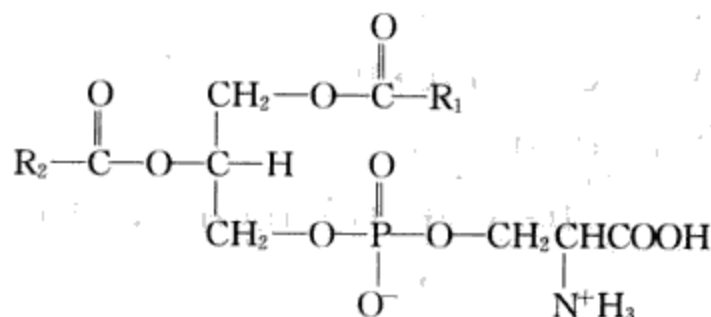
15-12

(1) D-核糖 (2) D-阿拉伯糖 (3) L-核糖 (4) D-木糖

(1) 与 (3) 互为对映体, (1) 与 (2)、(1) 与 (4) 互为差向异构体

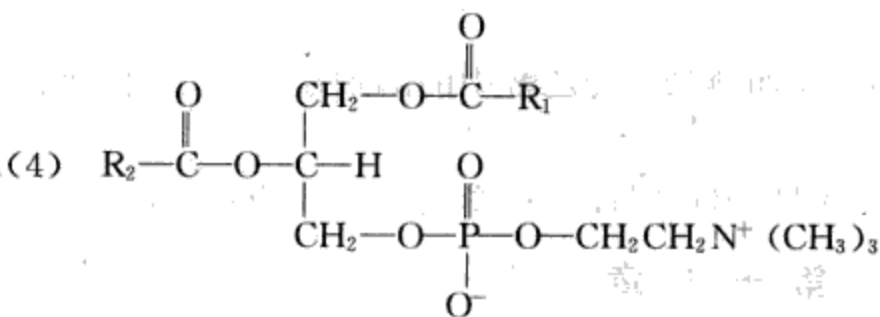
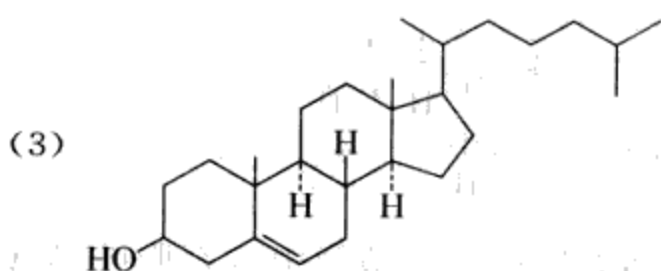
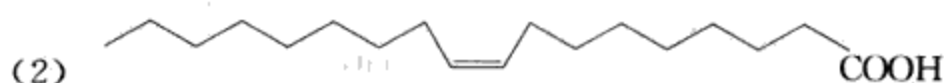
## 第十六章

16-1 磷脂酰丝氨酸的结构式:



16-2 分子内部既有亲水性基团, 又有疏水端。例如: 卵磷脂、鞘磷脂和胆汁酸盐等。

16-3 (1)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$



16-4 (1) 牛磺胆酸 (2) 脑磷脂

16-5 天然油脂中的脂肪酸一般都是含偶数碳原子的直链饱和脂肪酸和非共轭的不饱和脂肪酸。绝大多数脂肪酸含 12~18 个碳原子, 而且不饱和脂肪酸中的双键多是顺式构型。

16-6  $\alpha$ -亚麻酸(9,12,15-十八碳三烯酸)与  $\gamma$ -亚麻酸(6,9,12,十八碳三烯酸)在结构上的相同点是:二者都是十八碳三烯酸, 在  $\omega^{6,9}$  位上都有碳碳双键。二者的区别在于  $\alpha$ -亚麻酸在  $\omega^3$  位上有一碳碳双键, 属于  $\omega$ -3 族多烯脂肪酸, 而  $\gamma$ -亚麻酸在  $\omega^{12}$  位上有一碳碳双键。属于  $\omega$ -6 族多烯脂肪酸。由于不同族的脂肪酸不能在体内相互转化, 所以  $\alpha$ -亚麻酸和  $\gamma$ -亚麻酸在人体内不能相互转化。

16-7 必需脂肪酸是指人体不能合成或合成不足, 必须从食物中摄取的高级脂肪酸。常见的有亚油酸、 $\alpha$ -亚麻酸、花生四烯酸等。

16-8 (1) 皂化是油脂在碱催化下水解成高级脂肪酸和甘油的反应。1g 油脂完全皂化

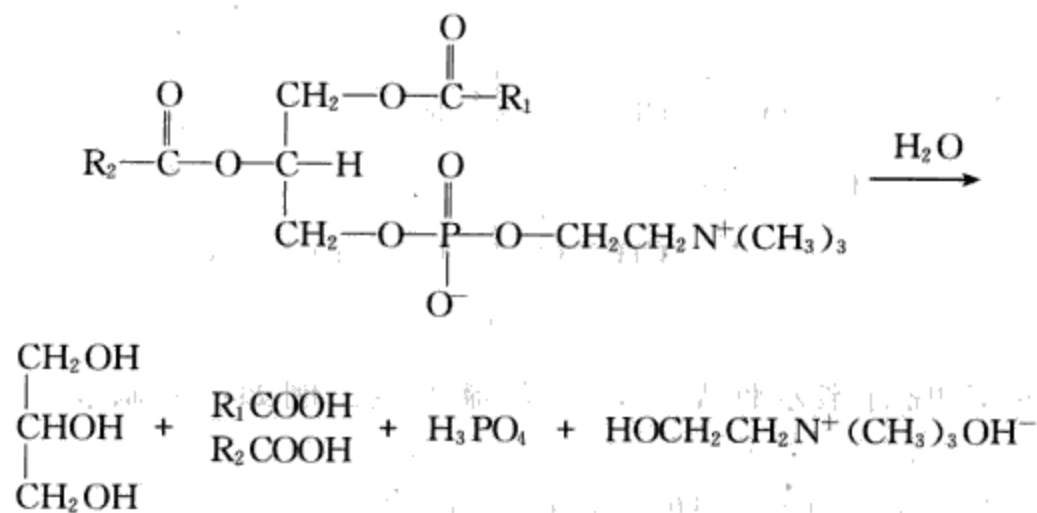


时所需氢氧化钾的毫克数称为皂化值。

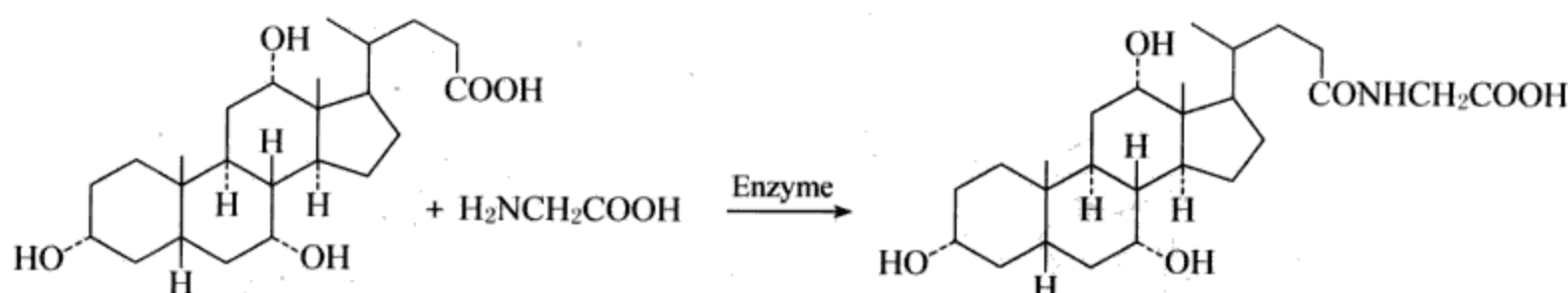
(2) 脂的酸败是指油脂中不饱和脂肪酸被空气中的氧缓慢氧化, 生成小分子醛、羧酸等物质的过程。中和 1 克油脂中的游离脂肪酸所需氢氧化钾的毫克数称为油脂的酸值。

(3) 油脂的硬化是指在催化剂存在下, 使油脂中的不饱和键氢化为饱和键的过程。100g 油脂中不饱和键所能吸收碘的克数称为油脂的碘值。

16-9 (1)



(2)



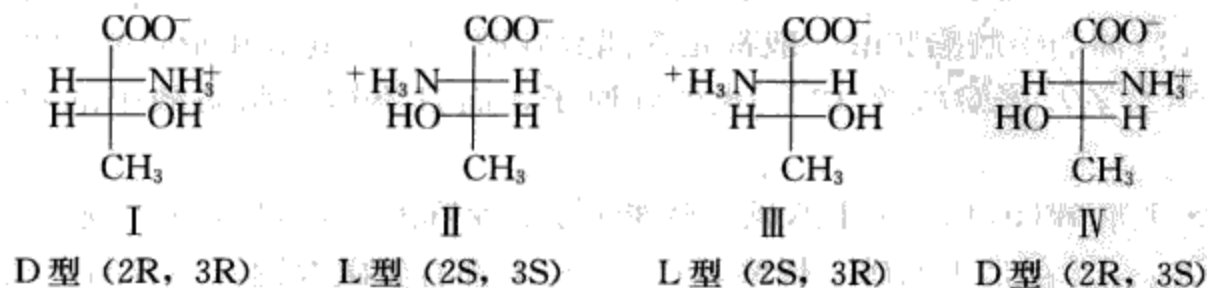
16-10 卵磷脂, 分子结构中含有胆碱基。脑磷脂, 分子结构中含有胆胺基 (乙醇胺)。

脑磷脂在冷乙醇中的溶解度很小, 而卵磷脂在冷乙醇中的溶解度较大, 利用此溶解性差异可将二者分离。

16-11 (1) 环戊烷并氢化菲 (2) 顺式稠合,  $5\beta$  系 (3)  $3\alpha$ 、 $7\alpha$ 、 $12\alpha$

## 第十七章

17-1

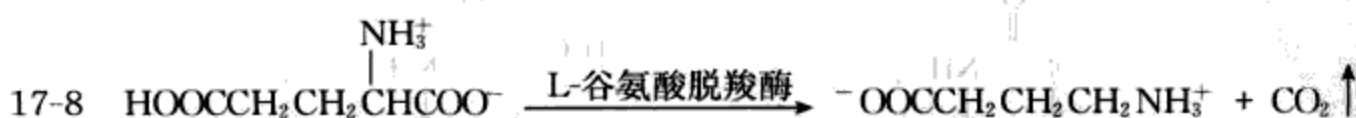
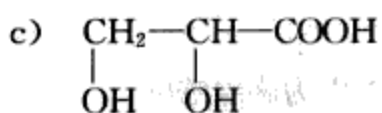
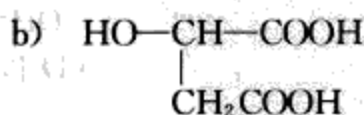
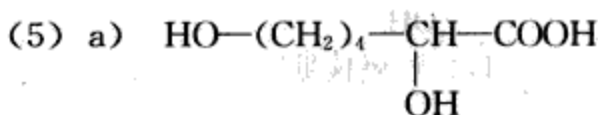
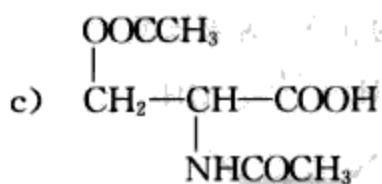
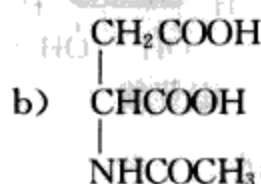
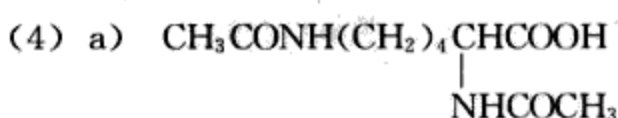
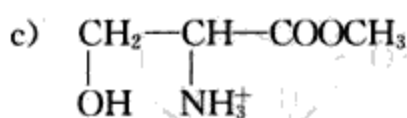
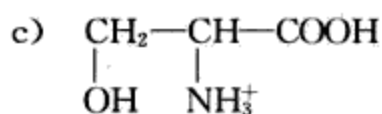
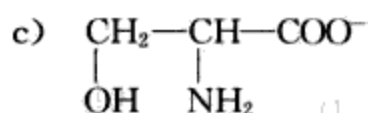
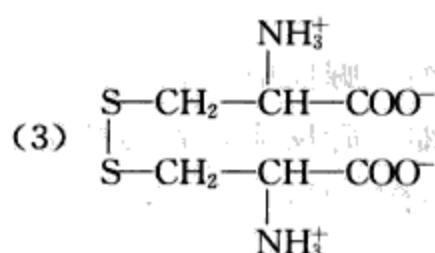
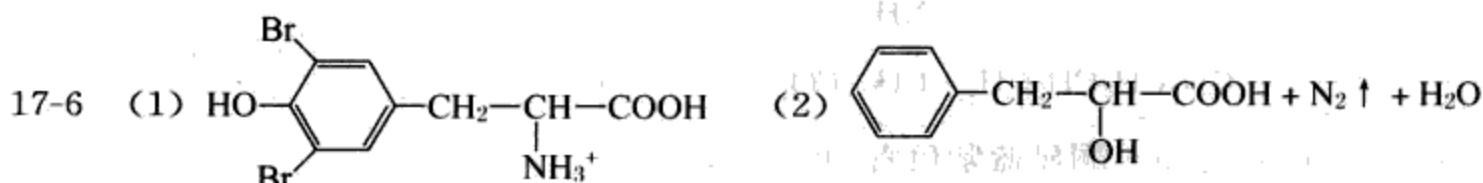
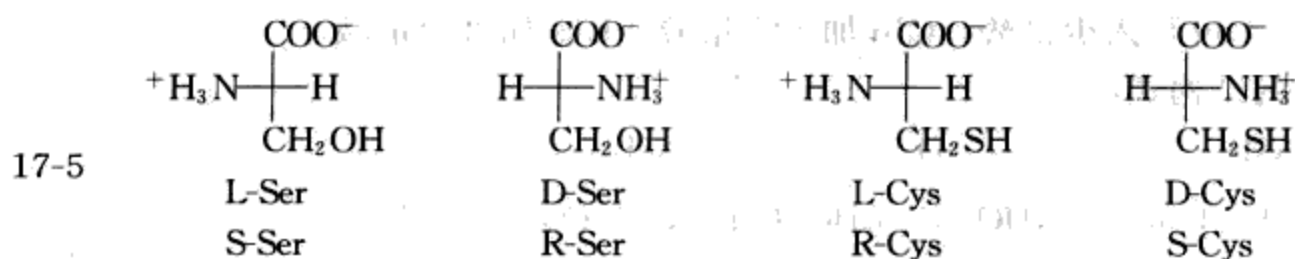


III 式为蛋白质中存在的主要构型。

17-2 Val 和 Glu 均带负电荷向正极泳动, 但 Glu 所带负电荷较多, 泳动速率快。His 不动。

17-3 丙氨酰缬氨酰组氨酰天冬氨酸。

17-4 在  $\text{pH}=4.9$  时, 血清白蛋白不泳动, 卵清蛋白向正极泳动, 脲酶向负极泳动。



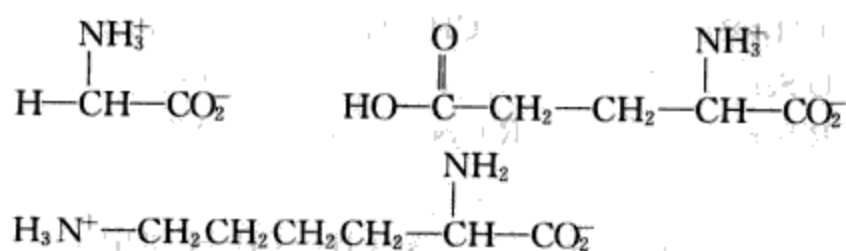
17-9 (1) Gly 呈弱酸性, Glu 呈酸性, Lys 呈碱性

(2) Gly 带负电荷, Glu 带负电荷, Lys 带正电荷





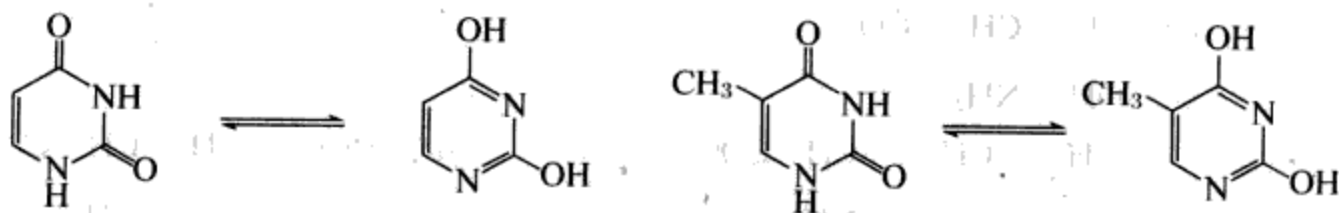
(3) Gly 加入少量酸, Glu 加入少量酸, Lys 加入少量碱等电点时的结构式:



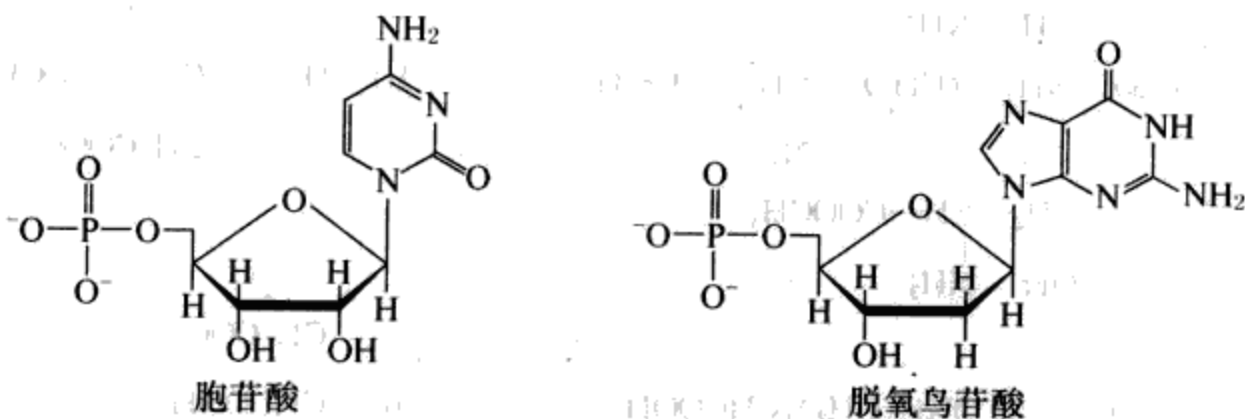
- 17-10 (1) 与茚三酮显蓝紫色者为组氨酸  
 (2) 与亚硝酸作用放出氮气者为丝氨酸  
 (3) 与稀的  $\text{CuSO}_4$  碱溶液作用现紫红色 (缩二脲反应) 者为谷胱甘肽  
 (4) 与稀的  $\text{CuSO}_4$  碱溶液作用现紫红色 (缩二脲反应) 者为酪蛋白
- 17-11 A 的名称: 苯丙氨酰甘氨酰丙氨酸; 缩写结构: Phe-Gly-Ala

## 第十八章

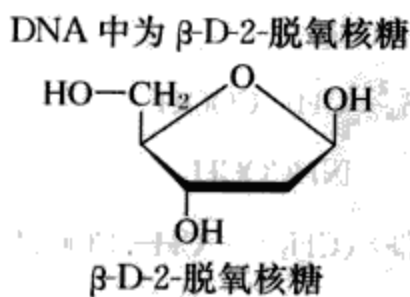
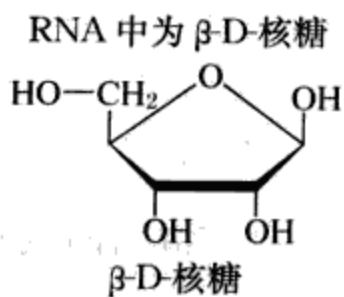
18-1



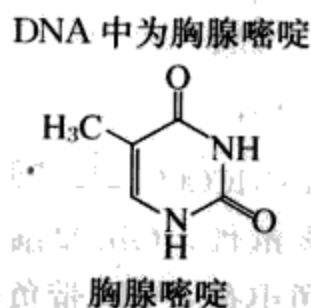
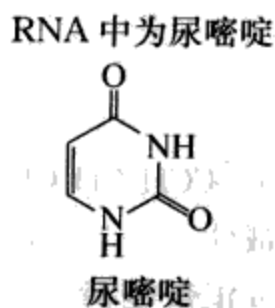
18-2



18-3 戊糖不同:

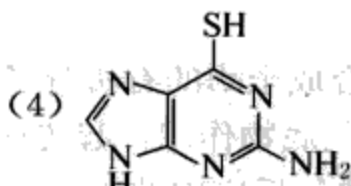
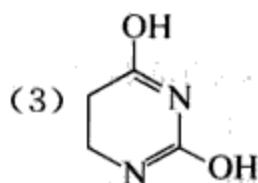
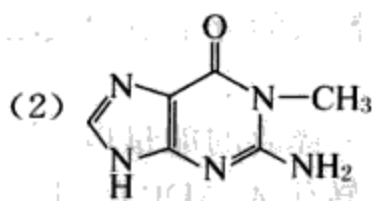
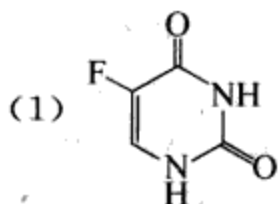


嘧啶碱基不同:





18-4



18-5 (1) 核糖核酸 (RNA) 和脱氧核糖核酸 (DNA)

(2) 核蛋白体 RNA (rRNA)、信使 RNA (mRNA)、转运 RNA (tRNA)。

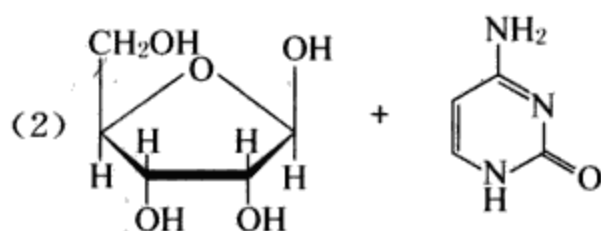
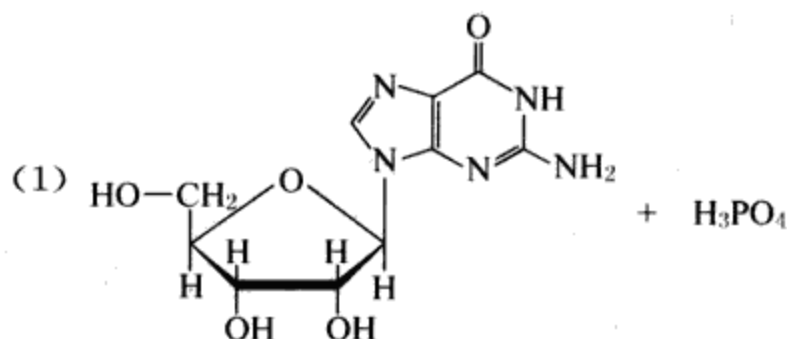
(3) 核苷酸, 磷酸二酯键。

18-6 腺嘌呤约 30%, 鸟嘌呤约 20%。

18-7 AATCCGT。

18-8 双螺旋结构中的氢键和碱基间的堆积力是维系 DNA 结构稳定的主要因素。

18-9



18-10 两者都具有旋光性。因 DNA 与 RNA 的戊糖部分具有手性碳。

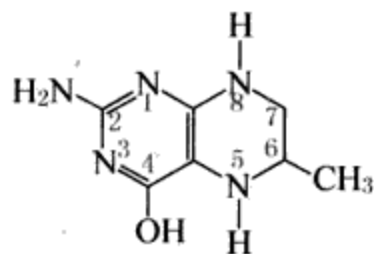
18-11 样品中含 T15.1%, G 和 C 各为 34.9%。

## 第十九章

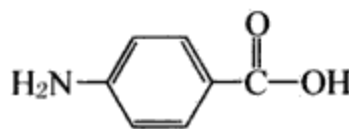
19-1  $\text{NAD}^+$ , 2 个苷键, 1 个酐键, 2 个酯键。 $\text{NADP}^+$ , 2 个苷键, 1 个酐键, 3 个酯键。

19-2 1 个苷键, 1 个酐键, 2 个酯键。

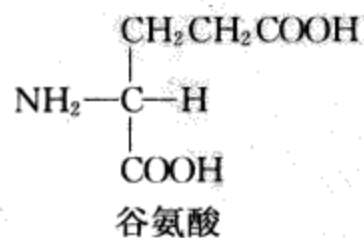
19-3 由 6-甲基-2-氨基-4-羟基四氢蝶啶、对氨基苯甲酸和谷氨酸三部分构成。



6-甲基-2-氨基-4-羟基四氢蝶啶



对氨基苯甲酸



谷氨酸

19-4 广义地讲, 代谢是机体里所有化学反应的总称。严格地说, 代谢是指在机体细胞里进行的化学反应; 食入的食物中的油脂、淀粉和蛋白质等在胃里和小肠中分别通过酯



键、苷键和肽键的水解产生脂肪酸、甘油、葡萄糖和氨基酸等的过程，习惯称为消化。

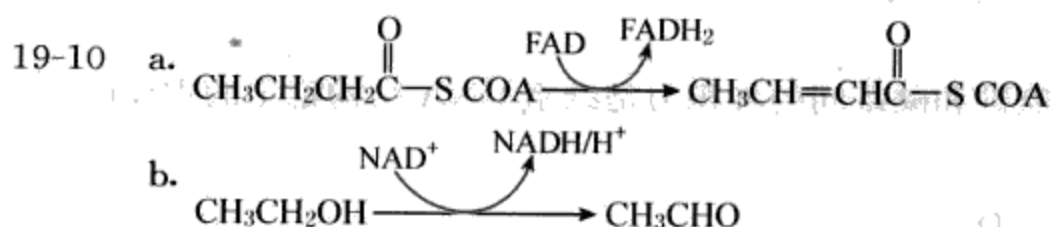
19-5 分解代谢是指较大的分子断裂成较小分子的过程；合成代谢是由较小分子结合成较大的分子的途径。

19-6 分解代谢途径中释放的能量以 ATP（三磷酸腺苷）形式储存，ATP 分子含有高能磷酸酐键，其可通过转化成 ADP 的过程而释放能量，为细胞中的化学反应提供所需要的能量。

19-7 能与酶蛋白结合成全酶的有机分子通常称为辅酶。辅酶参与酶的活性中心的组成，在酶促反应中能直接与底物作用，起传递氢、电子或一些基团的作用。

19-8  $\text{NAD}^+$  是许多脱氢反应中的极其重要的辅酶，在脱氢酶的作用下，起作电子接受体的作用。

19-9 在酶促反应中，FAD 作为氢的传递体参与加氢—脱氢反应。在代谢途径中，参与将一个双键或共轭双键引入底物分子的反应。FAD 还可作为单加氧酶的辅酶，将氧分子中的一个氧原子加入到底物分子中。



19-11 两个巯基。

19-12 末端两个磷酸酐键的结构部位。

## 主要参考文献

1. 吕以仙, 陆阳. 有机化学 (第 6 版). 北京: 人民卫生出版社, 2004
2. 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 裴坚. 基础有机化学 (第 3 版) (上册). 北京: 高等教育出版社, 2005
3. 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 裴坚. 基础有机化学 (第 3 版) (下册). 北京: 高等教育出版社, 2005
4. 裴伟伟. 基础有机化学习题解析. 北京: 高等教育出版社, 2006
5. 倪沛洲. 有机化学 (第 6 版). 北京: 人民卫生出版社, 2007
6. 周爱儒, 查锡良. 生物化学 (第 6 版). 北京: 人民卫生出版社, 2004
7. T. W. Graham Solomons. Organic Chemistry. 7th ed. New York: Von Hoffmann, 2000
8. John McMurry. Fundamentals of Organic Chemistry. 5th ed. Pacific Grove: Brooks Cole, 2003
9. John McMurry. Organic Chemistry - A Biological Approach. Belmont: Brooks Cole, 2006

## 附录一 多官能团有机化合物的命名

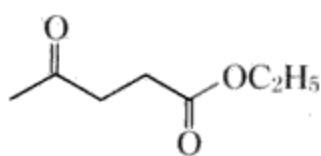
含有两个或两个以上官能团的有机化合物称为多官能团有机化合物。多官能团化合物的命名遵循下面三个原则：

### (一) 确定分子的主官能团（或功能基）

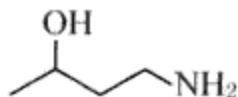
命名多官能团化合物，首先需确定一个主官能团，官能团视作取代基。主官能团的确定可按照下列表中所列的优先次序，其前者总是后者的主官能团。

主官能团的优先次序排列		
优先次序	官能团类型	官能团名称
1.	羧酸	羧基
2.	酸酐	
3.	酯	烷氧羰基
4.	酰卤	卤代羰基
5.	酰胺	氨甲酰基
6.	腈	氰基
7.	醛	氧代（或醛基）
8.	酮	氧代（或羰基）
9.	醇	羟基
10.	酚	酚羟基
11.	硫醇	巯基
12.	胺	氨基
13.	亚胺	亚胺基
14.	烯	烯基
15.	炔	炔基
16.	烷	烷基

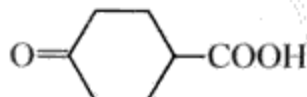
根据上述表中的优先次序可知下列几个化合物的主官能团类型分别为酯、醇和羧酸：



4-氧代戊酸乙酯



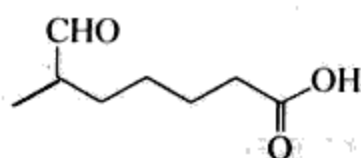
4-氨基-2-丁醇



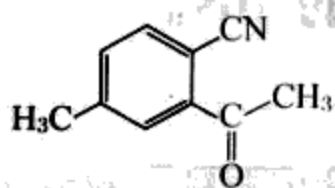
4-氧代环己基甲酸

### (二) 选主链

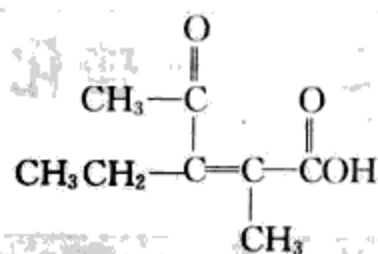
选择包括主官能团的最优的两个官能团作为主链。



6-甲基-7-氧代庚酸



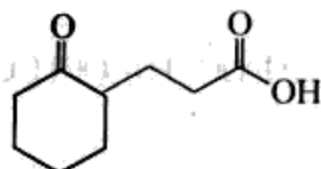
4-甲基-2-乙酰基苯甲腈



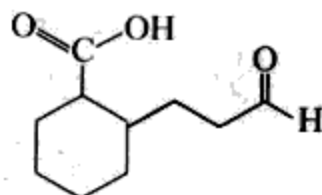
2-甲基-3-乙基-4-氧代-2-戊烯酸

### (三) 确定母体

若主官能团在开链上，则命名为相应的化合物。如果主官能团与环相连，则将环与主官能团一起作为母体。



3-(2-氧代环己基)丙酸



2-(3-氧代丙基)环己酸

(叶 玲)



## 附录二 一些化合物的 $pK_a$

一些化合物的 $pK_a$		一些化合物的 $pK_a$	
化合物	$pK_a$	化合物	$pK_a$
HI	$\sim -9.5$	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COCH}_2\text{CH}_3$	11
HBr	$\sim -9$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COCCH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COCH}_2\text{CH}_3$	13
HCl	$\sim -7$	$\text{H}_2\text{O}$	15.74
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\sim -5$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	15.9
$\text{H}_3\text{O}^+$	-1.7	ROH	15~19
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	$\sim -0.6$	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$	20
$\text{H}_3\text{PO}_4$	2.12	$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COCH}_2\text{CH}_3$	25
HF	3.45	$\text{RC}\equiv\text{CH}$	$\sim 25$
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	4.75	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	$\sim 26$
$\text{RCO}_2\text{H}$	3~6	$\text{NH}_3$	$\sim 35$
$\text{H}_2\text{CO}_3$	6.37	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\sim 43$
HCN	9.31	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\sim 45$
$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$	9	$\text{CH}_3\text{CH}_3$	$\sim 50$
$\text{NH}_4^+$	9.4		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	10.00		
$\text{CH}_3\text{NO}_2$	10.21		

# 中英文对照索引

1,2,3,4-二苯并菲	1,2,3,4-dibenzphenanthrene	65
1,2,5,6-二苯并蒽	1,2,5,6-dibenzanthrene	65
2,4,6-三溴苯酚	tribromophenol	108
2,4-二硝基苯肼	2,4-dinitrophenylhydrazine	126
2,4-二硝基苯腙	2,4-dinitrophenylhydrazone	126
3,4-苯并芘	3,4-benzpyrene	65
7-脱氢胆固醇	7-dehydrocholesterol	236
Fehling 试剂	Fehling reagent	130
N-取代亚胺	N-substitute amine	126
Saytzeff 规则	Saytzeff rule	90
$\alpha$ -螺旋	$\alpha$ -helix	253
$\beta$ -谷固醇	$\beta$ -sitosterol	236
$\beta$ -胡萝卜素	$\beta$ -carotene	205
$\beta$ -折叠层	$\beta$ -pleated sheet	253

## A

氨基酸	amino acid	141,242
氨基酸残基	amino acid residue	248
氨解反应	ammonolysis	152
胺	amine	162

## B

巴比妥酸	barbituric acid	159
半缩醛	hemiacetal	125
胞嘧啶	cytosine	200,257
苯	benzene	55
苯酚	phenols	106
苯磺酸	benzenesulfonic acid	59
苯甲酸(安息香酸)	benzoic acid	135
比旋光度	specific rotation	75,214
吡喃糖	pyranose	214
必需脂肪酸	essential fatty acid	227
变性	denaturation	254
变旋光现象	mutarotation	214
丙二酰脲	malonyl urea	158
卟吩	porphin	201
不饱和烃	unsaturated hydrocarbon	32



布洛芬

ibuprofen

83

## C

草酸

oxalic acid

135

草酰乙酸

butanone diacid

144

重氮化反应

diazotization

168

重氮盐

diazotization

171

船式构象

boat conformation

28

醇解反应

alcoholysis

152

醇醛缩合

aldol condensation

128

磁共振成像

magnetic resonance imaging, MRI

193

雌二醇

estradiol

238

雌激素

estrogen

238

次序规则

sequence rules

34

## D

代谢

metabolism

264

单纯酶

simple enzyme

266

单醚

simple ether

113

单糖

monosaccharides

212

单体

monomer

43

胆固醇

cholesterol

235

胆碱

choline

231

胆酸

cholic acid

237

胆汁酸

bile acid

237

胆汁酸盐

bile salt

237

蛋白质

protein

252, 266

等电点

isoelectric point

246

碘仿反应

iodoform reaction

129

碘值

iodine number

229

电泳

electrophoresis

246

淀粉

starch

222

丁二酸(琥珀酸)

butanedioic acid

135

定位基

orienting group

60

定位效应

orienting effect

60

端基异构体

anomers

214

对氨基苯甲酸

p-aminobenzoic acid

204

对称面

planes of symmetry

72

对映体

enantiomers

72

多肽

polypeptide

248



## E

萸  
二甲基亚砷  
二硫化物  
二硫键  
二氢硫辛酸  
二烯烃

anthracene 65  
dimethyl sulfoxide, DMSO 106  
disulfide 105  
disulfide bond 105  
dihydrolipoic acid 272  
dienes 45

## F

反式异构体  
反应机制  
泛酸  
芳香胺  
芳香醚  
芳香烃  
芳香性  
芳香杂环化合物  
芳香族化合物  
非对映体  
非手性分子  
菲  
费歇尔投影式  
分解代谢  
分子轨道  
酚酸  
呋喃糖  
氟里昂  
福尔马林  
辅酶  
辅酶 A  
付瑞德尔-克拉夫茨

trans-isomer 26  
reaction mechanism 58  
pantothenic acid 207  
aromatic amine 162  
aromatic ether 113  
aromatic hydrocarbon 55  
aromaticity 58  
aromatic heterocycles 196  
aromatic compounds 55  
diastereomers 77  
achiral molecule 72  
phenanthrene 65  
Fischer projections 73  
catabolism 264  
molecular orbitals 12  
phenolic acids 141  
furanose 214  
Freon 94  
formalin 131  
coenzyme 264  
coenzyme A 简写 CoA 264, 270  
Friedel-Crafts 59

## G

甘氨酸  
甘油  
甘油磷脂  
甘油醛  
甘油三硝酸酯  
甘油三酯

glycocholic acid 237  
glycerol 100  
glycerophosphatide 230  
glyceraldehyde 79, 212  
glyceryl trinitrate 100  
triglycerides 226



睾酮	testosterone	238
格利雅试剂	Grignard reagent	93, 126
隔离二烯烃	isolated diene	45
功能基	functional groups	8
共轭二烯烃	conjugated diene	45
共轭效应	conjugation effect	46
共价键	covalent bonds	2
共振杂化体	resonance hybrid	13
构象	conformation	18
构象异构体	conformational isomer	18
构型	configuration	78
谷胱甘肽	glutathione	252
胍	guanidine	158
寡糖	oligosaccharide	212
官能团区	functional group region	182
冠醚	crown ether	116
过渡态	transition state	88
过氧化物	peroxide	116
过氧化物效应	peroxide effect	42

## H

哈武斯式	Haworth form	214
海洛因	heroin	76, 176
合成代谢	anabolism	264
核磁共振	nuclear magnetic resonance, NMR	187
核磁共振谱	nuclear magnetic resonance spectrometry	187
核蛋白体 RNA	ribosomal RNA, rRNA	256
核苷	nucleoside	258
核苷酸	nucleotide	259
核黄素	riboflavin	206
核酸	nucleic acid	256
核糖核酸	ribonucleic acid, RNA	256
横键	equatorial bond	29
红外光谱	infrared spectra, IR	181
互变异构现象	tautomerism	128
化学位移	chemical shift	189
环醚	cyclic ether	113
环戊烷多氢菲	cyclopentanoperhydro-phenanthrene	65
环氧化合物	epoxides	113, 116
黄曲霉毒素 B <sub>1</sub>	aflatoxin B <sub>1</sub>	119
黄素腺嘌呤二核苷酸	flavin adenine dinucleotide	268
黄体酮	progesterone	238



磺胺  
磺化反应  
磺酰化反应  
混醚

## J

机制  
基因  
激素  
极性共价键  
季铵盐  
甲醇  
甲醛  
碱基  
碱基互补  
键离解能  
交酯  
结合酶  
酒石酸  
锯架式  
聚合反应  
聚合物

sulfanilamide SN 203  
sulfonation 58  
sulfonation 168  
complex ether 113  
mechanism 87  
gene 261  
hormone 238  
polar covalent bonds 6  
quaternary ammonium ion 162  
methanol 96  
formaldehyde 131  
basic group 256  
base pairing 261  
bond dissociation energy 24  
lactide 143  
conjugated enzyme 266  
tartaric acid 141  
sawhorse formula 19  
polymeric reaction 43  
polymer 43

## K

开环反应  
抗坏血酸  
可待因  
可卡因  
奎宁  
醌

opening of ring reaction 117  
ascorbic acid 208  
codeine 175  
cocaine 174  
quinine 175  
quinone 110

## L

蜡  
累积二烯烃  
离去基团  
立体化学  
链引发阶段  
链增长阶段  
链终止  
磷酸酯

wax 230  
cumulated diene 45  
leaving group 87  
stereochemistry 70  
chain-initiating step 23  
chain-propagating step 23  
chain-terminating step 24  
phosphate ester 100





磷脂	phospholipid	230
磷脂酸	phosphatidic acid	230
流体镶嵌模型	fluid mosaic model	233
硫胺素	thiamine	206
硫胺素焦磷酸酯	thiamine pyrophosphate	206, 270
硫醇	mercaptan	103
硫辛酸	lipoic acid	272
芦丁	rutin	209
卤代反应	halogenation reaction	23
卤代羧酸	halogeno acids	141
卤代烷	haloalkane	87
卤仿反应	haloform reaction	129
路易斯碱	Lewis base	10
路易斯酸	Lewis acid	10
氯胺酮	Ketamine	170
氯苯	chlorobenzene	58
卵磷脂	lecithin	231

## M

马尔可夫尼可夫规则	Markovnikov's Rule	38
吗啡	morphine	175
麦角甾醇	ergosterol	236
麦芽糖	maltose	220
没食子酸	gallic acid	142
酶	enzymes	266
酶蛋白	apoenzyme	266
醚	ethers	113

## N

脑啡肽	enkephaline	251
脑磷脂	cephalin	231
内酰胺	lactam	149, 156
内消旋化合物	meso compound	78
内消旋酒石酸	meso-tartaric acid	78
内酯	lactone	143, 149
尼克酰胺腺嘌呤二核苷酸	nicotinamide adenine dinucleotide	267
尼克酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸酯	nicotinamide adenine dinucleotide phosphate	267
鸟嘌呤	guanine	202, 257
尿嘧啶	uracil	200, 257
尿素	urea	158
柠檬酸	citric acid	141



牛磺胆酸  
纽曼投影式

taurocholic acid 237  
Newman projection formula 19

## O

偶氮化合物  
偶氮染料  
偶合常数  
偶极离子  
偶极—偶极作用力  
偶联反应

azo compound 170  
azo-dyes 173  
coupling constant 191  
dipolar ions 242  
dipole-dipole interactions 7  
coupling reaction 172

## P

嘌呤  
平面偏振光  
苹果酸  
屏蔽效应  
普通命名法

purine 202  
plane-polarized light 74  
malic acid 141  
shielding effect 188  
common nomenclature 16

## Q

羟基酸  
鞘氨醇  
鞘磷脂  
亲电加成反应  
亲电取代反应  
亲电试剂  
亲核加成反应  
亲核取代反应  
亲核试剂  
氰醇  
巯基  
取代反应  
取代羧酸  
醛  
醛糖  
炔烃

hydroxy acids 141  
sphingosine 232  
sphingolipids 232  
electrophilic addition reaction 37  
electrophilic substitution 58  
electrophilic reagent 59  
nucleophilic addition 123  
nucleophilic substitution 87  
nucleophilic reagent 87, 123  
cyanohydrin 124  
mercapto 103  
substitution reaction 23  
substituted carboxylic acid 134, 141  
aldehyde 121  
aldoses 212  
alkyne 32

## R

乳化  
乳酸

emulsification 232  
lactic acid 141



乳糖

lactose

221

## S

三羧酸循环

tricarboxylic acid cycle

264

三酰甘油

triacylglycerols

226

伸缩振动

stretching vibration

182

肾上腺皮质激素

adrenal cortical hormone

239

生物碱

alkaloid

173

生物素

biotin

207

生育酚

tocopherol

205

视黄醇

retinol

204

手性

chirality

71

手性分子

chiral molecule

71

手性碳原子

chiral carbon atom

72

手性药

chiral drugs

83

双螺旋

double helix

260

双糖

disaccharide

212

水合氯醛

chloral hydrate

126

水合茚三酮

ninhydrin

126, 247

水解反应

hydrolysis

151

水杨酸

salicylic acid

141

顺式异构体

cis-isomer

26

四甲基硅烷(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si

tetramethylsilane, TMS

189

四氢叶酸

tetrahydrofolic acid, FH<sub>4</sub>

271

酸败

rancidity

229

酸酐

anhydride

139, 148

酸值

acid number

230

羧基

carboxyl group

134

羧酸

carboxylic acid

134

羧酸衍生物

derivatives of carboxylic acid

138, 148

缩二脲反应

biuret reaction

158

缩醛

acetal

125

缩酮

ketal

125

## T

肽键

peptide bond

248

碳水化合物

carbohydrates

212

碳酸衍生物

derivatives of carbonic acid

157

羰基试剂

carbonyl reagent

126

糖代谢皮质激素

glucocorticoid

239

糖类

saccharide

212



烃	hydrocarbon	15
酮式	keto form	128
酮糖	ketose	212
透光率	transmittance	181
土伦试剂	Tollens reagent	217
脱羧反应	decarboxylation	140
脱氧胆酸	deoxycholic acid	237
脱氧核糖核酸	deoxyribonucleic acid, DNA	256

## W

外消旋体	racemate	76
弯曲振动	bending vibration	182
烷基化反应	alkylation	58
烷烃	alkane	15
维生素	vitamin	204
维生素 D <sub>3</sub>	Vitamin D <sub>3</sub>	236
维生素 K	vitamin K	110

## X

吸收度	absorbance	179
吸收光谱	absorption spectra	179
希夫碱	Schiff base	127
烯醇	enol	128
烯醇式	enol form	128
烯烃	alkene	32
系统命名法	systematic nomenclature	16
纤维二糖	cellobiose	220
酰胺	amide	140, 148
酰化反应	acylating reaction	153
酰化剂	acylating agent	153
酰基	acyl group	148
酰基亲核取代反应	nucleophilic acyl substitution reaction	151
酰基辅酶 A	actyl CoA	270
酰卤	acyl halide	138
腺嘌呤	adenine	202, 257
消除反应	elimination	89
硝化反应	nitration	58
硝基苯	nitrobenzene	59
信使 RNA	messenger RNA, mRNA	256
兴斯堡试验	Hinsberg test	168
性激素	sex hormone	238



胸腺嘧啶	thymine	200, 257
雄性激素	male hormone	238
休克尔规则	Hückel rule	66
溴苯	bromobenzene	58
旋光度	optical rotation	75
旋光性	optical activity	74

## Y

亚硝基胺类	nitrosoamines	169
烟碱(尼古丁)	nicotine	174
铎盐	oxonium salt	114
盐代谢皮质激素	mineralocorticoid	239
盐酸普鲁卡因	procaine hydrochloride	167
叶酸	folic acid	207, 271
乙醇	ethanol	99
乙醇胺	ethanolamine	231
乙烯基卤代烃	vinyl halohydrocarbon	92
乙酰辅酶 A	Acetyl coenzyme A	264
椅式构象	chair conformation	28
异构体	isomers	16
油	oil	226
油脂	lipids	226
有机氟化物	organic fluorocompound	94
有机化合物	organic compounds	1
有机化学	organic chemistry	1
诱导效应	inductive effect	39
萸	azulene	66
孕激素	progestogen	238

## Z

杂化轨道	hybrid orbitals	3
杂环化合物	heterocyclic compounds	196
甾族化合物	steroids	234
皂化	saponification	228
皂化值	saponification number	229
蔗糖	sucrose	221
脂肪	fat	226
脂肪胺	aliphatic amine	162
指纹区	fingerprint region	182
酯	ester	139, 148
酯化反应	esterification	139



质谱	Mass Spectrum MS	262
致癌芳香烃	carcinogenic aromatic hydrocarbon	65
转运 RNA	transfer RNA, tRNA	256
紫外光谱	ultraviolet spectra, UV	179
自旋-自旋耦合	spin-spin coupling	191
自由基	free radical	9
自由基的链反应	free radical chain reaction	23