

75780

17733

現代医用化学講義

59,60 級用

(上 冊)

湖南医学院

現代医用化学編寫組編

1960年8月

书 号 R313-43
 HNX
 登记号 177
 借出日期
 借月
 借日

錄

緒 論.....	1
一、医用化学的定义与任务.....	1
二、医用化学在医学中的地位.....	2
三、医用化学的发展史.....	2
四、学习与研究医用化学的指导思想及方法.....	5
第一篇 生物体内基本物质的性质.....	7
第一章 有机化合物的结构与性质.....	7
一、常见有机化合物的结构与它们的性质.....	7
(一) 基本概念.....	8
(二) 各种结构中氧原子的活动性——酸性与碱性.....	10
(三) 某些化学反应的机制.....	12
二、杂环.....	17
三、生物胺.....	23
四、高分子化合物溶液.....	26
第二章 蛋白质化学.....	31
一、概念.....	31
二、蛋白质的元素组成.....	32
三、氨基酸的性质.....	33
四、蛋白质的结构.....	37
五、蛋白质的性质.....	44
六、蛋白质的合成.....	46
七、蛋白质的分类.....	47
八、单纯蛋白质.....	48
九、血红蛋白.....	49
第三章 核糖化学.....	51
一、概述.....	51
二、核酸的化学结构及理化性质.....	53
第四章 糖的化学.....	58
一、概述.....	58
二、糖的分类.....	60
三、单糖.....	60
四、式糖.....	63
五、糖的重要衍生物.....	65
六、多糖.....	66
第五章 脂肪的化学.....	70
一、概论.....	70
二、脂肪的结构、分类、及通性.....	72
三、类脂质.....	77

登記号: 17733 从借出日期起限借期 80 天 起限閱期 两月

參

論

一、医用化学的定义与任务

医用化学是以毛泽东思想为指导，运用辩证唯物主义的观点和方法，研究生命物质的化学成份及作为生命基础的物质代谢规律的科学。

医用化学是一门新型的重要的基础学科。它是在教育革命运动中诞生的，是由原来的生物化学及有机、物理、胶体化学的有关内容，根据人体化学的特点有机的概括综合而成。

医用化学的任务是认识及掌握生命物质的生物化学规律，即了解有机体内的化学组成，物质代谢，及其与生理机能的关系，以及外界环境与机体的统一关系。并在此基础上掌握物质代谢进行的方向与强度，运用这些规律以增进人类健康，提高营养水平，探讨疾病机制，从而可以防治疾病，延年益寿，为劳动人民的卫生保健事业服务，为工农业生产及国防服务。

上述任务的重要性，可以从下面几方面来理解。

首先，关于对物质代谢普遍的生物学意义，马克思早已指出：物质代谢在实现人类与自然界的联系上占有重要的地位。他说：“……人类借助于他所固有的活动能力来调节和控制他本身与自然界的物质代谢”①。恩格斯也非常强调物质代谢的重要性，他指出：“生命是蛋白质存在的方式，这个存在方式的重要因素是在于与其周围自然界不断的新陈代谢，而且这种新陈代谢如果停止，生命也就随之停止，结果便是蛋白质的解体”。②

巴甫洛夫学派及米丘林学派在马克思、恩格斯思想指导之下进行研究作出了很大的贡献，因此唯物主义者认为：物质代谢是有机体生命的基础，它决定着生命的全部因素——从最简单的到最复杂的，也决定着有机体与周围环境的统一关系。在人体内，神经系统特别是大脑皮质控制着一切生理活动，使新陈代谢有规律地进行；使物质代谢与生活条件相适应。所以研究和掌握人体新陈代谢的规律是医用化学的中心任务。

其次，生物是一个复杂的有机体，它由各种不同的元素组合而成。辩证唯物主义者认为，生命界与无生命界具有统一性，是相互联系的。但是有生命的物质与无生命物质具有本质上不同的特征。尤其是人体，由于自然及社会环境的影响，生活条件的改变，对机体代谢及生理功能都有巨大影响。为了认识及掌握完整机体内生命物质变化的规律，就必须对这些物质的化学组成、结构、数量及性质进行分析研究，对社会环境，生活条件的影响进行了解，这也是医用化学的任务之一。

总之以上研究都是为了深入地认识及掌握作为生命基础的物质代谢的规律，从而更深入地了解生命活动的规律，为以后探讨疾病的机制，防治疾病打下基础，以达到增进

〔注〕 ①資本論
②恩格斯：自然辩证法P256



* 88123166 *

人类健康的目的。

二、医用化学在医学中的地位

認識正常人体生命活动的規律，首先必須認識新陳代謝的規律。認識发病机制和器官組織，病理变化以及异常状态下，新陳代謝的失調也必須有医用化学的基础。

在疾病的診斷与防治上也常采用医用化学的方法及原理。所以医用化学是医学学科中一門重要的基础課。

此外我們还必要用医用化学的研究方法，来探討中医中药对机体的作用机制，进一步整理与提高祖国医学理論，使它不断丰富、完善。在过去一段例証对經絡的物质基础，針灸对于代謝的影响均已作出了初步的成績，今后还必须加倍的努力进行工作，为更快的創立祖国新医学派而奋斗。

三、医用化学的发展史

自然科学是随着社会生产实践的需要，在生产斗争中发生及发展的，医用化学亦是如此，它是随着医学及化学的发展而建立起来的，是在人类长期与疾病作斗争的实践中經過总结、概括、提高而产生的。在它的发展过程中亦经历了唯心与唯物主义两种不同世界觀的激烈斗争。茲根据不同的历史发展条件，分为三个阶段加以叙述。

(一)古代医用化学发展概况及我国祖先的伟大贡献

我国具有悠久的历史，由于生产斗争及生产力的发展，我国祖先已运用了许多医用化学的原理及实践知識，以满足日益增长的生活需要。

酶的应用方面

早在夏禹时代（公元前23世紀）已經发明了酿酒。由于当时生产力的发展，应用余粮以制酒。书經中指出“酿酒用麴（或糴）。糴又称为“酶”。故“酶”与“媒”通，即谷物通过酒母的媒介作用变成酒。这种发酵作用是典型的生物化学过程。其后又普遍推广用酒治病，并广泛运用酶于食品加工方面。

饮食营养方面

在长期生活实践中，人們随着与自然斗争知識的丰富，进一步利用自然的宝藏为人类服务。因此在饮食营养方面的研究亦不断提高。

远在战国时代（公元前18世紀）就記載有食物烹調知識，人們养成了熟食的习惯。公元前2世紀（二千多年前）我国人民已知荤素杂食的优点，如素問篇載有“五谷为养，五果为助，五畜为益，五菜为充”。这样已經是比较为完备的膳食概念。随着这些智慧与經驗的累集，人民的生活本应逐漸得到提高，可是在阶级社会里，科学成就总是为統治阶级所窃取，而劳动人民却无法摆脱穷困的生活。“朱門酒肉臭，路有冻死骨”始終是历代封建統治下劳动人民悲惨处境的真实写照。

隋唐以后，食治学（在飲食治疗，食物卫生及食物禁忌，中毒方面）有着很大的发展。历代医学家都有許多专著（如食疗本草、食医心鉴、飲膳正要等）非常重視飲食与健康及疾病的关系。例如唐代孙思邈氏主张“疾病先以食治，食治不愈，然后命药”并且他亦贊成“食治并不要吃多吃好，而是要在它是否利于人”。我国古代人民这些編著

及成就对现代的营养疗法，食物加工卫生等知识的发展有着很大的影响。

医药卫生方面

我国古代人民在与生产和疾病斗争的过程中，在朴素的唯物主义思想指导下，以炼成的“丹药”（公元3世纪后）防治疾病，延年益寿，两晋时代修身炼丹的道教之风鼎盛，对炼丹术的发展有一定的促进作用。从炼丹术的知识来说，可以引为炼丹术与近代化学的前驱及制药学的开端。当时利用汞、铅等新药于临床医学，以治疗皮肤病，杀灭蚊虫，丰富了药物化学知识。对祖国医学贡献很大。炼丹术传至西欧以后，对世界各国医学的发展起了极大的促进作用。在当时世界医学中我国的威望甚高，这些都是炼丹术的伟大历史意义。但是统治阶级却违反客观规律，利用这一成就，妄想“长生不老”，永久维持自己的统治，于是推行宗教，使朴素的炼丹术带有浓厚的唯心色彩。

其后，在防治疾病的过程中，医用化学的知识愈来愈广泛地得到应用，例如在防治维生素缺乏病（如脚气病，坏血病，夜盲，佝偻病等）就有较深入的研究，利用海藻等含碘植物治疗甲状腺肿亦取得很大成就，手术器疗法方面亦有较大发展。（从10世纪起）如利用紫河车，（胎盘富有激素）作强壮剂，羚羊角治中风，猪肝治雀目等。其中有些疗法可以认为是现代内分泌疗法的先驱。

明代李时珍所著本草纲目中列举人体体液及代谢产物的研究亦颇详尽（如胆汁，精液，腺，淋石[即尿]粪）。

由上述成果看来，我国古代人民在医用化学的发展上作出了巨大贡献，这些宝贵的遗产急待我们继承整理和提高。

（三）近代医用化学的发展

17世纪后，我国国内由于清朝政府的腐败统治，实行闭关自守政策，随著帝国主义的侵略，1840年鸦片战争后，中国沦为半封建半殖民地的国家，科学事业因而受到严重的阻碍，国民党专政时对科学事业亦百般摧残，致使祖国科学在解放前四百年来一直受到压抑，停滞不前。但是在西欧产业革命后，欧洲资本主义突破了封建主义的束缚，自然科学随着工农业生产有了较大的发展。由于生产的需要，无机化合物的合成得到成功，推进了医用化学的发展。18世纪以来，为了维护资产阶级的利益，达到其长期统治和奴役人民的目的，以及由于当时生产和科学水平还不能人工合成有机化合物，因资产阶级的唯心学者们便大肆宣扬活力论。其论点是：“生物体内存在着一种特殊的‘活力’，这种不可知的‘活力’控制着体内的一切物理化学变化，没有‘活力’体内的有机物质就不能合成”因而他们认为无机界与有机界之间存在着一条不可逾越的鸿沟，命运所赋予人的命运是由于“神的智慧”“上帝的意旨”来安排的。这种谬论严重地阻碍了当时医用化学的发展。

首先在化学领域内给予唯心主义致命打击的是俄国伟大的科学家罗蒙诺索夫，1748年他发现了总的自然规律——物质和运动不灭定律，他认为生命是可知的，是受自然规律所控制的，而且有生命界亦可以利用化学方法来研究，他的发现为生命化学的发展奠定了新的基础，其后随着工农业的发展，促进了人工有机合成的研究。1824年魏勒（Wöhler）氏第一个用无机物合成了有机物——尿素，再次有力地粉碎了“活力论”的滥调。1861年布特列洛夫合成了糖类，并且创造了有机化合物的唯物构造论。有机化

学的蓬勃发展，为研究人体内基本物质成份创造了良好的条件。通过实践，终于阐明有机体的三种基本组成成分——蛋白质、脂肪、糖。尤其对于作为生命基础的蛋白质的研究，具有重大的意义。与此同时，生理学的发展亦非常迅速。为了更进一步阐明机体内的新陈代谢过程，深入研究生命本质，生物化学便从生理学及有机化学中分子了出来，成为一门新型的学科。

最初叙述生物化学主要是研究有机体内物质的组成成分。后来进一步发展到研究这些物质在体内的变化，以及与机体的关系——即动态生化及机能生化。19世纪以后，许多科学家不仅在机体内蛋白质、糖、脂肪的代谢问题上进行研究，而且在研究参加代谢的重要生物活性物质——酶、维生素及激素方面获得了一些成绩。进一步给“活力论”以严重的打击，但是，在生化领域内机械唯物主义者，由于从纯物理化学的观点，用分析主义的方法去解释生命过程，他们是不可能掌握有机体内在的特殊矛盾的。正如毛泽东同志告诉我们：“如果不研究矛盾的特殊性，就无从确定一事物不同于他事物的特殊本质，就无从发现事物运动发展的特殊原因，或特殊根据，也就无从辨别事物，无从区分科学研究的领域。”（矛盾论），因此他们既不能解释，也不可能进一步的说明有机体内物质代谢的特殊规律性及协调性，这种观点又使生物化学发展受到阻碍。

到了帝国主义时代，科学愈来愈走向反动和没落，在新活力论（摩尔根的基因论及魏尔啸的细胞病理学说）的影响下，资本主义国家中，生物化学的唯心分析主义倾向愈来愈严重。资产阶级学者惯于在脱离机体的条件下孤立地研究生命现象。这种脱离人体脱离生产实践的“研究”，在美国已经占了统治地位。如近年来美国“著名”的生物学家（Haurowitz）等还发表了这样的滥调：“体内各种物质的转变无论是合成反应或分解反应，都是由所谓“基因”来管制，而不依赖于机体本身的发育情况，也不依赖于机体与环境间相互作用的影响”。有的认为：蛋白质的生物合成也是由“基因”所支配的，显然他们都是反动的摩尔根学说的忠实的拥护者。

以苏联为首的社会主义国家，由于无产阶级掌握政权，社会主义制度决定了科学为劳动人民服务的发展方向，党对科学事业高度的重视和坚强的领导。因此科学、文教事业的发展达到空前未有的高度。医用化学也不例外，苏联杰出的科学家巴浦洛夫和米丘林在辩证唯物主义指导下应用分析与综合相结合的原则，作为研究方法的基础。他们确定有机体对一切外界条件的改变首先是以新陈代谢的变化来回答的。米丘林生物学的理论与实践有力地反击了反动的摩尔根学说，更进一步阐明有机体与周围环境是一个统一的整体。巴浦洛夫根据动物条件反射的形成，说明生物体内的一切活动都是受着中枢神经系统特别是大脑皮质的统一支配。近年来，苏联生物化学者对神经系统的生物化学（包括大脑）进行了系统而深入地研究，揭露了大脑机能的生化变化的物质基础，给予唯心主义的不可知论以更有力的驳斥。因此联系有机体的生理机能，高级神经活动及内外环境条件来研究新陈代谢就非常重要，这就是辩证唯物主义指出的近代生物化学发展的正确原则。此外，在医用化学的其他领域内如同位素，超声波在生化上的应用，人血代用品的制造等都远远地超过了资本主义国家。

（三）解放后我国医用化学发展的伟大成就

党的领导是解放后祖国科学发展和取得巨大成就的根本保证。十年来，医用化学的

发展和成就是日新月异，与解放前形成了鲜明的对比。

解放前，医用化学基础十分薄弱，从事生化的专业人才极少，一切仪器药品均依赖进口，科研毫无计划，总之，一切都带有浓厚的半殖民地半封建的色彩。

新中国成立之后，医用化学获得了新生。在党的领导下确立了医用化学研究工作的社会主义方向，开展了有计划的研究，在重点突击、全面安排理论联系实际、面向生产的方针下，生化事业得到了飞跃的发展，研究范围逐渐扩大。例如：某些生化重要领域（如酶、核酸、激素、中间代谢），过去无人过问，现已广泛地开展群众性的科研，并且不少工作达到或超过了国际水平。例如：

1. 蛋白质方面：对各种蛋白质（血液、肌肉、神经系统、结缔组织等）都进行了广泛地研究，尤其是向科研尖端进军——人工合成蛋白质方面，已取得巨大成就。

2. 酶的方面：从酶的提纯，动力学，酶在生物体内之分布及功能等研究正逐渐深入，而且不少工作已超过国际水平（如琥珀酸脱氢酶的研究等）。

3. 新陈代谢方面：已广泛遍及各种代谢——如蛋白质、核酸、维生素、激素代谢等。

4. 临床生化方面：在鉴别诊断及探讨重大疾病（如心血管疾病，肿瘤，高血压等）的机制方面作出巨大成绩（如60年全国重大疾病的普查工作的生化检验等）。生化检验得到了极大改进，如微量化，超微量化，新技术化，应用等）

5. 食物营养方面：如食物化学及公社营养保健，如1959年全国性营养调查及食物分析工作，范围之广、规模之大，为古今中外所未见。

此外，科学研究机构相继建立，教学及科研队伍不断扩大，（由解放前50人增至3千余人），专业科研期刊已达12种，生化试剂及仪器工业亦有极大的发展，我国已能自制医化试剂两百余种，一般精密仪器均能自给，根本改变了过去单纯依赖进口的落后状态。

尤其是1958年大跃进以来，在党的领导下群众性科研蓬勃发展，各种新技术、新方法得到推广（例如，各种电泳、层析、同位素技术，极谱分析等）。60年以来，在技术革命运动中，1、2号新技术的应用，为医化研究开辟了广阔的道路。向尖端科研进军及切合人民日常生活及生产所需的医化研究课题不断增加，为保障人民健康，提高人民生活水平，作出了巨大的贡献。

以上取得的成就是由于在党的领导下，坚持了毛泽东思想挂帅和社会主义方向；是由于广泛的发动了群众，树立了三敢的共产主义风格；是由于全面规划，目的明确，坚决贯彻了两条道路斗争的结果。十年来广大群众政治觉悟大大提高，在历次政治运动中加强了党的绝对领导，彻底粉碎了资产阶级的猖狂进攻，大破资产阶级学术思想及资产阶级专家权威，大立无产阶级雄心壮志，为了进一步贯彻党的教育方针，各医学院校都进行了彻底的教学改革，尤其在今年的教育革命中，师生结合，彻底打破了旧的资产阶级教育体系，建立新的无产阶级的教育体系，克服了重复脱节，除旧迎新。进一步贯彻了教改的五项原则，将原来五门化学，有机的综合为医用化学，使教学面貌焕然一新，教学质量不断提高，使其更符合于党的总路线多快好省的精神。为培养又红又专的人才打下良好基础。今后我们必须继续在党的坚强领导下，高举毛泽东思想红旗继续奋勇前进。

四、学习与研究医用化学的指导思想及方法：

学习与研究医用化学必须以毛泽东思想为指导，运用辩证唯物主义的观点思想和方法，继承和发扬巴甫洛夫学说和祖国医学遗产，从而正确认识生命的本质及其变化规律，因此我们必须遵循下列的思想及方法。

(一) 医用化学必须为无产阶级政治服务与劳动生产相结合：

研究医用化学的最终目的是为无产阶级的政治服务，为劳动人民服务。如公社食堂的营养分析，劳动人民中重大疾病的普查，诊断，防治以及发病，治病机制问题的探讨等，都是医用化学服务的内容。因此学习与研究医用化学必需与工农业生产劳动相结合，围绕生产所需的课题进行教学和科研，以解决当前实际问题，并向科学尖端进军，为攀登世界科学高峰而努力。

(二) 唯物辩证的認識生命的本质：

唯心的“活力论”者，严重地阻碍了人们对于生命本质的探讨，是科学发展的最大敌人，所以我们必须和反动的“活力论”斗争到底，树立正确的辩证唯物主义的認識观点，坚信世界是物质的，生命是可知的，从“生命是蛋白质存在的一种形式，蛋白体的自我更新过程便构成了生命活动的一切现象”这一基本概念出发来深入的探索生物体内的生化过程；就能正确地認識生命的本质；并区分于非生命物质。

(三) 辩证地認識局部与整体，机体与周围环境的关系：在辩证唯物主义指导下，运用巴甫洛夫学说和祖国医学的阴阳五行，天人相应的学术思想，正确认识人体各个局部的组织器官及其代谢相互联系，相互影响，相互制约使机体构成了一个整体。它们的活动均服从于整体的规律。同时机体又受周围的自然环境和社会环境影响，通过高级神经的活动与周围环境达到统一，因此运用综合与分析的方法进行研究是十分必要的，并且要坚决与反动的魏尔啸学派的局部观点进行坚决的斗争，彻底清除它在医用化学领域中的毒素。

(四) 用运动及发展的观点来認識生命物质的变化：

生命物质的变化是在活体内进行的，而人体又是不断变化、更新和发展的过程。因此我们不能静止的看待生命物质，必须从运动与发展的观点，从生命物质的产生发展和死亡的观点来观察体内一切现象，如各种生命物质的消化，吸收，中间代谢及排泄以及各种物质的动态平衡等都系运动和发展的过程，这样才能正确地認識和控制体内生命物质变化的规律。

第一編

生物体内基本物質的性質

第一章 有机化合物的結構与性質

一、常見有机化合物的結構与它們的性質

毛主席的矛盾論上有一段話說：

“和形而上学的宇宙觀相反，唯物辯証法的宇宙觀主張从事物的內部，从一事物对他事物的关系去研究事物的发展，即把事物的发展看做是事物內部的必然的自己的运动，而每一事物的运动都和它的周圍其他事物互相联系着和互相影响着。事物发展的根本原因，不是在事物的外部，而是在事物的內部，在于事物內部的矛盾性。任何事物內部都有这种矛盾性，因此引起了事物的运动和发展。事物內部的这种矛盾性是事物发展的根本原因，一事物和他事物的互相联系和互相影响，則是事物发展的第二位的原因。……唯物辯証法認為外因是变化的条件，內因是变化的根据，外因通过內因而起作用”。

这段話是研究一切事物的真理，当然也是指导化学的真理。各种化合物的內部有原子核与原子核間的斥力，有电子与电子間的斥力，也有与斥力和矛盾的原子核与电子間的吸引力。这种斥力与吸引力的矛盾，普遍地存在于各物质內部，在一定外界条件下达到矛盾的統一。这种吸引力与斥力矛盾的統一，使物质的分子中各原子达到一定的排列，因此物质具有一定的內部結構。

如上所述，物质內部的原子、电子之間，吸引力与斥力的矛盾統一便成了物质的結構，这些結構便决定物质的性質，性質的变化是由于結構改变的結果，可見結構是物质变化的內因。物质变化的外因則是外界条件。在化学变化中所指的外界条件一般为温度、压力、濃度、催化剂等因素。外界条件（外因）的变化首先是引起物质內部結構（內因）的改变（吸引力与排斥力的改变），然后才反映出性質的改变，例如温度增高不同分子內部的运动增强因而可致結構的改变（化合或分解），这就是外因通过內因而起作用。即外界条件的改变是通过物质內部結構的改变而起作用的。这是一般化学反应的普遍規律。医用化学研究的对象是人体，体内的物质变化不仅服从于一般的化学規律，而且服从体内所特有的生物学規律。

如葡萄糖能氧化成 CO_2 和 H_2O ，这是其本质所决定的。当在体外氧化时需要高温（几百度）这是发生这一化学变化的一般規律，但在体内 37° 下即能氧化，这就是体内化学变化的特殊規律。其所以特殊，乃是由于体内因素（酶等）影响的結果。所以我們不仅要研究物质变化的普遍規律，更重要的还必须研究其特殊規律，也就是說不能把体外的一般物理化学規律机械的运用来解釋体内的变化，为了更好地研究上述問題，首先必須掌握生命物质的結構与性質。

辯証唯物主义認為，結構与性質是統一的，但又見受外界条件的影响而改变的。

在结构中各个部分各个因素是互相制约互相依存、互相影响的。宇宙間沒有孤立靜止的事物，因此我們必須注意同一物質的分子中各个部分的相互影响。例如：同样是羟基(OH)它与苯基結合成为酚与烷基結合成为醇，与羧基結合成为羧酸，这些不同情况下的OH基固然存在着共同的性质，但也有一些不同的性质。例如：它們能放出氢离子的多少就各不相同。所以在化学中就不能抱着有某种原子团就一定有某种或某些性质的观点。同一分子中各种原子团的性质也是互相影响的。为了了解这种影响的内在本质，我們將分下列三段叙述：1.电子云、电负性、极性等概念，2.有机化学中参加化学变化最重要的氮原子在各种基中的活性；3.各类型有机反应的内在因素。

(一) 基本概念

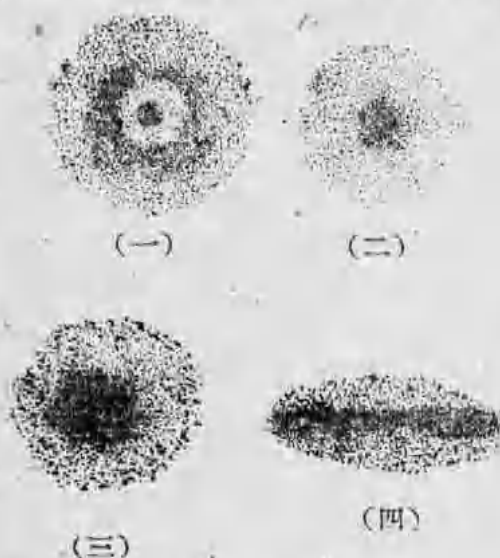
1. 电子云：在原子中，繞核高速运动的电子并没有象波尔开始所提出的那样确切不移、固定的机械的軌道，它們繞核运动时在原子空間的各部位都將出現，不过出現的可能性各不相同，某些空間出現的可能性比較大，某些空間出現的可能性比較小。如果用比較密集的点表示出現可能性較大的地方，較疏的点表示出現可能性較小的地方，則可得到下面几張圖。第一幅是氢原子的电子出現情况，第二幅是氦，第三幅是锂，第四幅是氮分子。因此可把电子繞核高速运动想象成籠罩在核外的帶負电荷的球狀的或蛋狀的云称为电子云。在比較复杂的原子中有很多电子。在分子中除了很多电子外，尚有很多帶正电荷的原子核，它們互相作用(排斥或吸引)更不能有固定的軌道。因此电子云的概念是考虑电子运动的较好方式。

电子云如果不受电磁場的作用一般是对称的。但是，在同一分子中电子云經常受某些原子或原子团的吸引或排斥，而发生偏轉(或称位移)。哪些原子或原子团会使电子云发生偏轉，这种偏轉又如何影响化合物的性质，下面將逐段叙述。

2. 电负性：原子的性质經常与得到电子的难易或失去电子的难易有密切关系，例如极易得到电子的氧原子經常是氧化剂，极易失去电子的鈉原子經常是还原剂。因此，得到电子或失去电子的难易是原子重要性质之一。

使一克原子的某种原子在气态下每个原子失去一个电子，所需的能称为电离能。例如：H、Li、F、Na、Cl的电离能分别为244、124、400、118、299千卡。电离能可用來定量地表示某元素的原子失去电子的难易。电离能大则表示某元素的原子电离成为离子所需要的能多，即某元素的原子不易失去电子。

使一克原子的某种原子在气态下每个原子获得一个电子所放出的能，称为电子亲和能。例如H、Li、F、Na、Cl的电子亲和能分别为18.4、0、83.5、0、92.5千卡，电子亲和能大，则表示某元素的原子易于获得电子成为負离子。



电子云示意图

电 负 性 表

元 素 名 称	H	Li	F	Na	Cl
电 离 能	244	124	400	118	299
电 子 亲 合 能	16.4	0	98.5	0	92.5
总 和	260.4	124	498.5	118	391.5
电 负 性	2.1	1	4.0	0.9	3.0

从上仅是就失去电子与得到电子的难易分别考虑。如果要综合考虑某种原子得到电子的难易与失去电子的难易，在化学中采用了元素电负性的这一概念。元素电负性等于它的电离能与电子亲合能之和，而以镭作为单位。

电离能大，电子亲合能也大，所以电负性也大。即电负性较大是对电子吸引力较强的原子，它对本身电子的吸引力很强，使邻近的其他原子的电子产生偏转也较大。在有机化学中常见元素的电负性由大而小排列于下：

F	O	Cl	N	Br	S	C	I	P	H
4.0	3.5	3.0	3.0	2.8	2.5	2.5	2.4	2.1	2.1

不仅各元素的原子有电负性，有机化学中各种基团也有类似的性质，称为亲电子斥电子性，它们大小顺序如下：

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
-NO ₂ ,	-Cl,	>CO,	-Br,	-I,	-OCH ₃ ,	-OH,	-C ₆ H ₅ ,
9.	10.	11.	12.	13.			
H,	-CH ₃ ,	-C ₂ H ₅ ,	-C ₃ H ₇ ,	-NH ₂ ,			

上表的亲电子性依次降低，也就是斥电子性依次增加。这是决定有机物质结构与性质的重要因素。关于这个序列的应用下段将有大量例子，这里暂不叙述。

3. 极性：在中学学习的物质结构中，我们已详细学习过构成物质的分子三种键，为着方便以后的学习，这里简单地复习一下：

电价键 一种原子失去电子，另一种原子得到电子，分别成为正离子与负离子。正负离子以静电吸引力互相吸引而形成的键，称为电价键。电价键的特征是不太牢固，因此易于电离，成为自由运动的正离子与负离子，这种正负离子易于参加沉淀、中和等反应。例如：

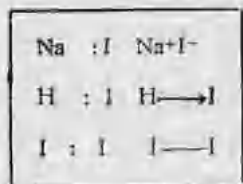


非极性键 两个电负性相等的原子共同吸引一对电子，因此这两个原子彼此紧紧地结合着，这种键称为非极性键。非极性键的特征是极为牢固，因此不易分裂，不容易参加各种化学变化，也就是说它的性质不活泼。



极性键 两个电负性不相等的原子共同吸引一对电子，因此这两个原子彼此吸引着，这种键称为极性键。极性键的特征是电子云偏向于电负性较大的原子，在这种情况下，

电子既没有转移形成电价键，也不是均与共享形成非极性键，而是介于两者之间的电子云的偏转，所以极性键的性质也是介于电价键与非极性键之间，例如碘化氢的分子中的氢原子虽不及碘化钠中的钠容易电离，但远比碘分子中的碘活泼。因此可见电价键是一个活泼的极端，非极性键是一个不活泼的极端。极性键则介于两者之间。但极性的强弱又有程度的不同，随着原子电负性的差数而异。两种原子电负性相差愈大，极性也愈大，愈易参加某些反应。已发现的规律，电负性相差1.5个单位时将成为电价键。



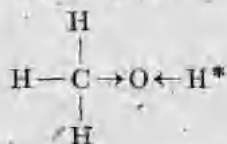
在以下的图表中，非极性键用一短划，较显著的极性键或者发生电子云的位移或偏转者用一箭头，发生电子的完全转移成为正负离子者用粗“+”、“-”号；由于电子的位移出现部分正电荷或负电荷者用细线“+”、“-”号。

(二) 各种结构中氢原子的活动性——酸性与碱性

掌握了亲电子斥电子序列以及极性愈大则愈活泼的规律以后，下面我们将以此作为基础讨论各种结构中氢原子的活动性。

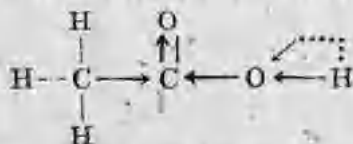
1. 烷类的氢：烷中随便哪一个化合物（以甲烷为例）碳氢之间的键因碳原子与氢原子的电负性（2.5与2.1）相差极少，可以认为是非极性键，所以其中的氢极不活泼。

2. 醇类OH中的氢：醇中OH基的氢由于受电负性很大的氧（3.5）原子的作用，发生电子云的偏转，呈现较大的极性，因此比烷中C—H中的H活泼。



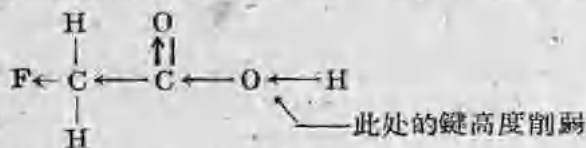
事实也说明正是如此，这个有星号的氢原子虽在多数情况下不足以电离使醇导电，但极性极大却能与金属钠化合产生氢气，这一点显然是与烷中的氢不同的。

3. 羧酸中羧基的氢：羧基可看成醇中烷基与羟基之间插入了一个亲电子性很大的羰基，因此氧间电子云的偏转更为强烈；而使氢可部分电离呈明显的酸性。图中实线箭头指羰基中的氧产生的电子云偏转，虚线箭头指羟基中氧产生的电子云偏转。



亲电子斥电子序对羧基中氢的活动性影响可明显地由下表看出来：

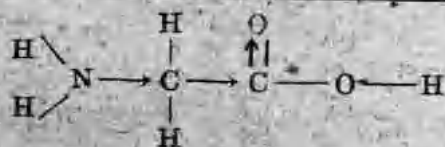
亲电子性较大的基，使电子云作如图的偏转，大大削弱了羟基中氢氧原子之间的键，或者说增加了它们之间的极性，因而酸性很强，电离常数大。例如：氟乙酸



斥电子性很大的基，如甘氨酸中的氨基，使电子云作如图的移动，因而酸性极弱。

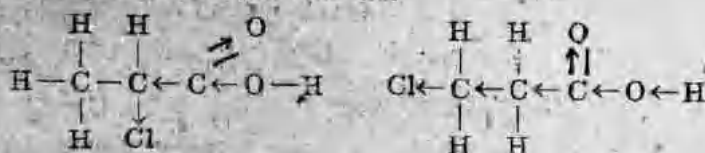
酸的强度与亲电子系比较表

编号	酸 的 名 称	结 构	电 离 常 数	亲电子序
1	一氟乙酸	FCH_2COOH	217×10^{-5}	
2	丙二酸	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	161×10^{-5}	
3	一氯乙酸	ClCH_2COOH	155×10^{-5}	2
4	一溴乙酸	BrCH_2COOH	138×10^{-5}	4
5	一碘乙酸	ICH_2COOH	75×10^{-5}	5
6	羟基乙酸	HOCH_2COOH	15.2×10^{-5}	7
7	苯乙酸	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$	4.8×10^{-5}	8
8	乙酸	HCH_2COOH	1.85×10^{-5}	9
9	丙酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	1.4×10^{-5}	10
10	三氯乙酸	CCl_3COOH	$121,000 \times 10^{-5}$	
11	二氯乙酸	Cl_2CHCOOH	5140×10^{-5}	
12	2-氯丙酸	$\text{CH}_3\text{CHClCOOH}$	147×10^{-5}	
13	3-氯丙酸	$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{COOH}$	8.6×10^{-5}	
14	巴比土酸	$\begin{array}{c} \text{NH}-\text{C}=\text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	10.5×10^{-5}	
15	甘氨酸(氨基乙酸)	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$	3.4×10^{-10}	13



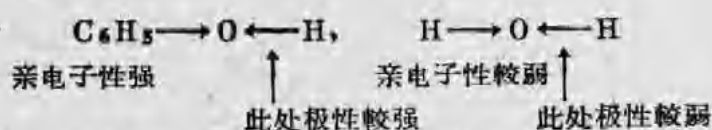
其他各酸的强弱顺序无一不与亲电子斥电子序吻合。

其次表中尚可看到各种亲电子基在距羧基不同的远近距离上有不同的影响。例如2-氯丙酸与3-氯丙酸互为异构体，所不同者仅是氯原子距羧基远近不同；2-氯丙酸比较近，因此2-氯丙酸比3-氯丙酸的酸性强17倍。

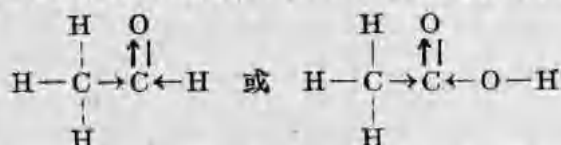


因此也可得到这样的规律：亲电子基距离愈近，影响愈大。

4. 酚中的氢，浓的苯酚溶液对石蕊纸呈明显的酸性反应。根据亲电子斥电子序列也可得到与事实一致的结论。在序列中苯基(C_6H_5)的亲电子性大于氢的亲电子性，因此可使苯酚中OH间的键比水中OH间的键极性更大，电离度更大而显酸性。

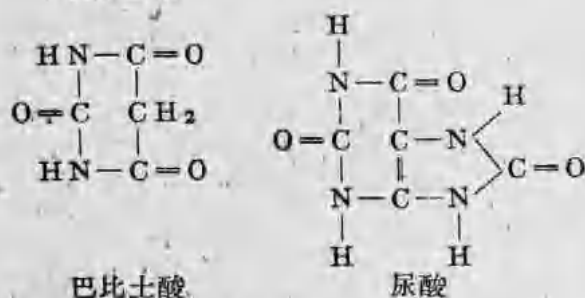
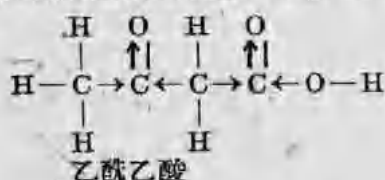


5. 与羰基相连的 α 氢原子, 例如下图中用粗线写的氢原子:



这些氢原子由于受羰基的影响, 电子云通过碳原子向羰基偏转, 使碳氢之间的键极性变大, 因此 α 氢原子的活动性比烷中氢原子的活动性为大。它易于被卤素取代, 可参加缩合加成等反应。

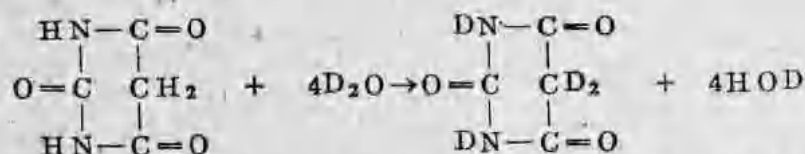
如果氢原子同时是两个羰基的 α 氢原子, 例如乙酰乙酸(丁酮-3酸)巴比土酸、尿酸等分子中的氢原子则它们已有很显著的酸性:



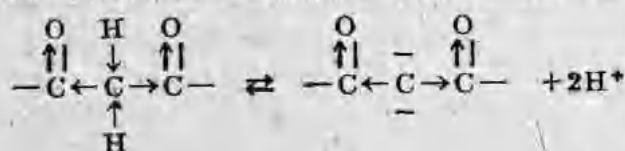
比醋酸强六倍

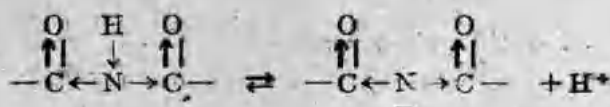
上述各种氢原子的活动性, 某些已有明显的酸性, 可使指示剂变色, 某些活动性不十分强的氢原子则可用重水(D_2O)的实验证明。

例如巴比土酸可以制成二钠盐, 似乎它是一个二盐基酸, 有两个活泼氢原子, 但如果将巴比土酸与重水一同加热, 则发现其中四个氢原子都被重氢置换:



这种反应只能认为因羰基使电子云偏转, 四个碳氢键的极性加强都可以部分电离:





再由于重水也电离：



H^+ 与 D^+ 同时存在于溶液中，互相调换位置进行逆向反应的结果，生成重氮巴比土酸。

☆重水的反应能检出比较不太活泼的氢原子，但不能证明烷中的氢也能离解。再活泼一些的氢可用导电法检查出来（例如纯水的氢），更活泼一些的氢可用指示剂检查出来。因此可将各种基团中的氢大致的活泼性依次表示如下：

- ① 烷中的氢； ② α 氢原子； ③ 醛基的氢；
 ④ 醇中羟基的氢； ⑤ 酚的OH基中的氢； ⑥ 羧基中的氢。

当然这个顺序可因在更复杂的结构中受其它根基的影响而变更。

6. 硷性：旧的酸硷概念是“在水中产生 H^+ 者称为酸，产生 OH^- 者称为硷”。但是在非水溶剂及其他某些化合物如 NH_4Cl 、 $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 的水溶液中，酸硷性必须用间接的方法来解释，所以有另外发展一个新的学说的必要。

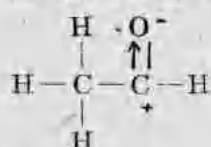
酸硷的新概念是“给出质子的物质称为酸，接受质子的物质称为硷”。酸的新概念与旧概念相差不多，但硷的新旧概念则有相当多的变动。化合物含斥电子性很大的基则可能是硷。例如含氨基的化合物（各种胺）有松懈的电子云可以接受质子，因此是一类硷。亲电子斥电子序对伯仲叔季各种胺的硷性的强弱的解释也与事实一致。序中 $\text{H} > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{C}_2\text{H}_5$ 。NH₃是一种硷，已有相当松懈的电子云，如果其中的H用斥电子性较强的 C_2H_5 基代替，则电子云将更形松懈更易接受质子，因此成更强的硷，置换的H愈多则硷性愈强（三甲胺例外）。季胺硷的硷性达到与NaOH强度相等的程度。

各种胺的电离常数表

化 合 物 名 称	分 子 式	电 离 常 数
氨	NH_3	1.79×10^{-5}
一甲胺	CH_3NH_2	4.38×10^{-4}
二甲胺	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	5.20×10^{-4}
三甲胺	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	5.45×10^{-4}
氢氧化四甲铵	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{OH}^-$	强硷性
胆硷	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{OH}^-$ HOCH_2CH_2	强硷性

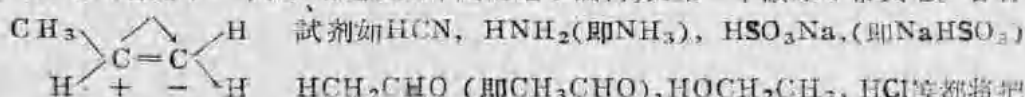
（三）某些化学反应的机制：有机化学的反应机制，只是近二三十年才得到较深入的研究，也只是在同位素的使用后，才解决了较多的问题。但是遗留没有解决的问题仍是很的。下面只就加成、取代、水解、氧化还原等反应，根据电子云偏转的理论加以总结。

1. 加成反应：有机化合物中碳原子由于受其他原子或基的影响，可能带有部分正电荷，也可能带有部分负电荷：例如下图中，乙醛由于亲电子性极大的氧原子的作用，使碳原子带正电荷，而氧原子带负电荷。这是碳原子带正电荷的例子。



下面再举一个碳原子带负电荷的例子：乙烯

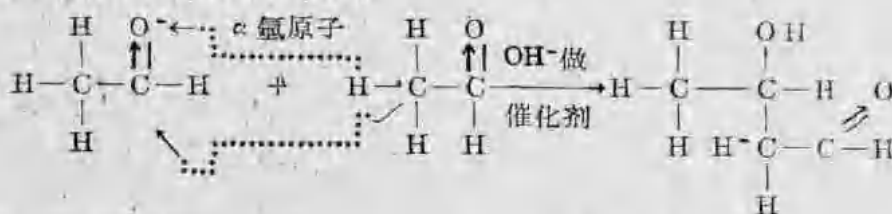
乙烯 $\left(\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \right)$ 是向中心对称的分子，所以电子没有偏转；但如果用亲原子较小的基-CH₃代替其中一个氢，则造成如下图的电子偏转，使第一个碳原子带负电。各种



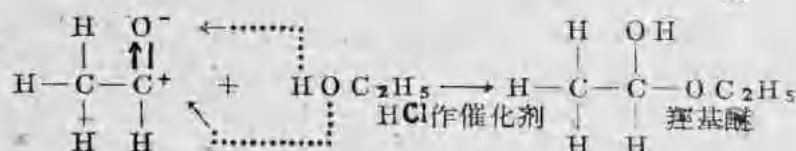
HCH₂CHO (即 CH₃CHO), HOCH₂CH₃, HCl 等都将把它自己分子中比较活泼的氢加在带负电荷的位置，而把其余部分（带负电的部分）加在带正电荷的碳原子上。

例如下列各种反应。

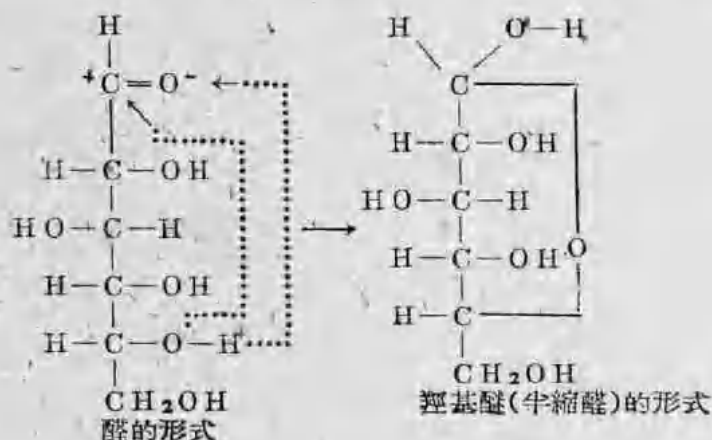
醇醛缩合反应（即生成醇醛的加成反应）



半缩醛反应：



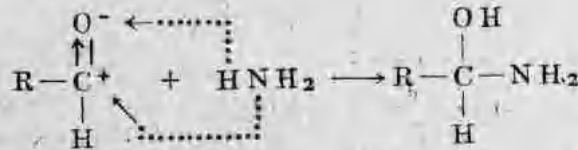
半缩醛反应是糖类链状与环状结构互变异构的反应：在糖的性质中占很重要的地位：



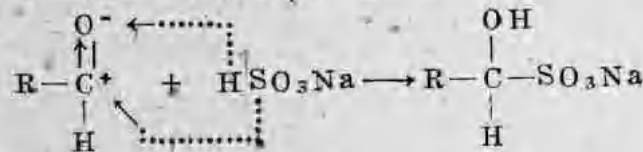
与 HCN 的加成



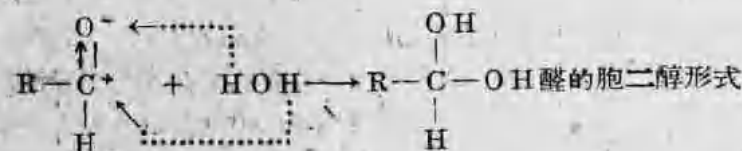
与氨的加成



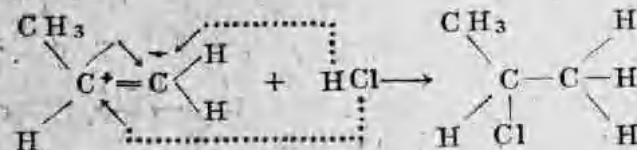
与亚硫酸氢钠 (HSO_3Na 或 NaHSO_3) 的加成



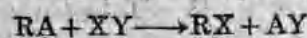
与水的加成反应



HCl 与烯的加成反应

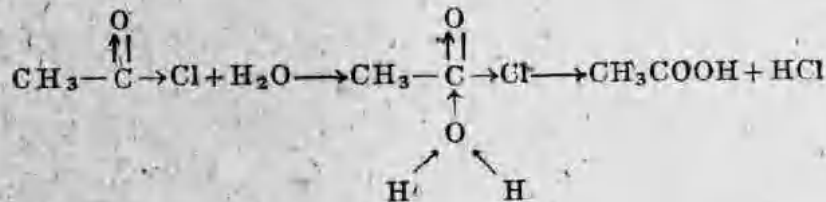


2. 取代反应: 取代反应包括下列类型:



化合物 RA 由于亲电子——斥电子性的不同, 电子云偏转的方向可能是 $\text{R} \rightarrow \text{A}$,

也可能是 $\text{R} \leftarrow \text{A}$, 前者 R 带部份正电荷, 后者带负电荷。例如乙酰氯 ($\text{CH}_3 \rightarrow \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \rightarrow \text{Cl}$) 中羰基的碳带有正电荷, 因此乙酰氯可以与水 (HOH)、醇 ($\text{H}\text{O}\text{C}_2\text{H}_5$)、氨 ($\text{H}\text{N}\text{H}_2$) 发生取代反应, 使 Cl 被 $-\text{OH}$ 、被 $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 或被 $-\text{NH}_2$ 取代。现以它与水的作用表明如下:



它的过程与下节酯的水解相似。

又例如: 乙醇被氯取代的反应可看成氯由于其他极性物质的存在产生电子云的偏转