

高等學校交流講義

有機化學

浙江農學院施亞夫編

(內部交流 * 僅供參考)

中央人民政府高等教育部教材編審處

有機化學

——農學院本科用——

目 錄

第一章	緒論-----	1
第一節	有機化學的意義-----	1
	有機化合物和生命力論——生命力論的破產——有機 化合物和無機化合物——有機化學為人類服務	
第二節	有機化合物的元素組成-----	6
	有機化合物淨製及純度檢驗——有機化合物的元素 定性鑑認——有機化合物的元素定量分析——實驗 式——分子式	
第三節	有機化合物的分子結構和分類-----	13
	布特列洛夫的結構理論——結構式及示性式——同 分異構物——有機化合物的分類	
	複習要點和要求-----	19
	複習題-----	20
第二章	碳氫化合物——烴-----	22
第一節	概說-----	22
	甲烷——碳鍵——烴的分類	
第二節	飽和鏈烴——烷屬烴-----	26
	烷屬烴的通式和同系列——烷屬烴的異構物——烷 屬烴的命名法——烷屬烴的製法——烷屬烴的通性 ——石油	
第三節	不飽和鏈烴——烯屬烴和炔屬烴-----	39
	乙烯和乙炔——烯屬烴和炔屬烴的命名法、同系列、	

	異構物——烯屬烴——馬可尼可夫定則——二烯屬烴——炔屬烴	
第四節	脂肪族環烴-----	5 1
	脂肪族環烴的分類和命名——環烷類——環烯類	
第五節	芳香族環烴-----	5 4
	煤浴的分餾產物——苯的結構問題——共振論的批判——苯、萘、蒽、菲的同系列和衍生物的命名法——苯的性質	
複習要點和要求	附表 1——6-----	6 7
複習題-----		7 2
第三章	烴的鹵代物-----	7 4
	概述——一般製法——鹵代烷的通性——幾種鹵代烷的簡單介紹	
複習要點和要求	附表 7-----	7 8
第四章	醇類、酚類和醚類-----	8 0
第一節	醇類-----	8 1
	醇類的結構——醇的分類及命名——甲醇——乙醇——醇類的生成和製備——醇類的物理性質——醇類的化學性質——烯醇——多羥醇	
第二節	酚類-----	9 6
	酚的意義和製法——苯酚的性質——苯核取代的定位規則——酚的衍生物及萘酚——多羥酚——醌類	
第三節	醚類-----	10 3
	醚的種類和命名——醚的製法——性質和用途	
複習要點和要求	附表 8——9-----	10 5
複習題-----		10 7

第五章	醛類和酮類	110
第一節	醛類和酮類總述	110
	醛和酮的結構——醛和酮的命名——醛和酮的生成和製備	
第二節	醛類和酮類的通性	115
	氧化作用——羰基上雙鍵的加添作用——縮合作用——烷基的作用——幾個特殊的反應	
第三節	甲醛、乙醛和丙酮	126
	甲醛——苯甲醛——乙醛——三氯乙醛——丙酮	
	複習要點和要求 附表 10	130
	複習題	133
第六章	羧酸類	136
第一節	酸類概說	136
	酸類的結構及官能團——分類及命名	
第二節	一羧基酸類(一元酸類)	139
	一般的生成和製法——物理性質——化學性質——甲酸——乙酸——其他一元脂助酸類——苯甲酸	
第三節	酸的衍生物	149
	鹽類——酰氯類——酸酐類——酰胺類——酯類——無機酸的酯類	
第四節	烯酸類	156
	烯酸的命名和意義——一般製法——通性——順反異構物	
第五節	酸的取代物	162
	氯代酸——氨基酸——羧基酸——酮酸類	
第六節	二羧基酸類(二元酸類)	167
	自然界存在的二羧基酸類——乙二酸(草酸)	

	丙二酸及其他二酸類	
第七節	碳酸衍生物-----	172
	氯化碳醯(光氣)——尿素	
複習要點和要求	附表 11——14-----	175
複習題	-----	179
第七章	含氮硫砷及金屬的有機化合物-----	182
第一節	含氮有機化合物——硝基化合物及胺類-----	182
	硝基化合物——胺的分類及命名——胺類的一般製 法——胺類的通性——季胺鹽——苯胺——重氮鹽 與偶氮化合物——含磷砷的有機化合物	
第二節	含硫有機化合物——硫醇硫醚及苯磺酸-----	195
	硫醇類和硫醚類——苯磺酸——苯磺醯胺，磺硫胺 類藥物	
第三節	含砷及金屬的有機化合物-----	201
	砷有機化合物——金屬有機化合物	
複習要點和要求	附表 15——16-----	209
複習題	-----	212
第八章	旋光異構物-----	215
第一節	旋光性-----	215
	乳酸——偏光面——旋光現象——比旋光度	
第二節	旋光異構物的立體結構-----	222
	偏碳原子——含一個偏碳原子的化合物——含二個 不同偏碳原子的化合物——含二個相同偏碳原子的 化合物	
複習要點和要求	-----	230
複習題	-----	231

第九章	醣類-----	234
第一節	醣類概述-----	234
	“碳水化合物”——葡萄糖和果糖的結構——醣的定義和分類	
第二節	單醣類-----	237
	各級醛醣和酮醣——單醣的旋光異構物——單醣類的物理性質——單醣類的化學性質——變異旋光現象——單醣類的環式結構——配醣物和磷酸酯——重要單醣簡表	
第三節	貳醣類-----	255
	貳醣類的水解——還原醣和非還原醣——乳橋的位置——重要貳醣的結構	
第四節	多醣類-----	261
	多醣概述——多戊醣——澱粉和糊精——肝醣——土木香粉——纖維素和半纖維素——膠態多醣及其相關物質——纖維工業——醣類的代謝作用	
複習要點和要求	附表 17——19-----	274
複習題-----		279
第十章	油脂類-----	281
	油脂的存在和種類——油脂的榨取和浸提——從油脂類得到的脂肪酸——油脂的水解作用和製皂——油脂的加氫作用和人造脂肪——酸敗作用——油類的乾化——乾性油和半乾性油——油脂的分析——油脂的代謝作用——磷脂類	
複習要點和要求	附表 20——21-----	295
複習題-----		297

第十一章	氨基酸和蛋白質-----	299
第一節	氨基酸-----	299
	氨基酸的意義和異構物——氨基酸的製備——從蛋白質水解得到的氨基酸——雙離子與等電點——氨基酸的性質	
第二節	蛋白質-----	312
	蛋白質和生命——蛋白質的元素組成——蛋白質的結構問題——蛋白質的水解中間產物——蛋白質的多肽結構理論——蛋白質的環二肽結構理論——蛋白質的合成問題——蛋白質的分類——蛋白質的性質——蛋白質的檢驗	
複習要點和要求	附表 22——	26
複習題		330
		335
第十二章	雜環族化合物-----	338
第一節	雜環的意義和命名-----	338
第二節	雜伍環-----	339
	呋喃和噻吩——吡咯——吡嗪	
第三節	雜陸環-----	344
	吡喃和噁呋——吡啶——喹啉	
第四節	雜駢環——嘌呤類化合物-----	347
複習要點和要求	附表 27-----	350
複習題		351
第十三章	天然有機化合物-----	353
第一節	萜類-----	353
	萜類的意義和分類——烯屬萜——單環萜——聯環萜	

第二節	天然色素-----	359
	蒽類色素——黃酮色素——吡咯色素	
第三節	其他天然產物-----	366
	生物鹼——天然殺蟲劑——固醇類——維生素——	
	植物生長素——抗生素	
複習要點和要求	附表 28-----	381
複習題	-----	382
第十四章	合成有機化合物-----	384
第一節	農業葯劑-----	384
	殺蟲劑：DDT、六六六、E 605——生長調節	
	物：1. A.A.、2. 4. D	
第二節	合成染料-----	394
第三節	合成葯物-----	398
第四節	合成塑膠-----	401
複習要點和要求	-----	405
複習題	-----	405
結 語	-----	407

有機化學

農學院用

第一章 緒論

第一節 有機化學的意義

工. 有機化合物
和生命力論

所謂有機化合物，就是碳的化合物。有機化學就是研究碳的化合物的化學。

為什麼碳的化合物叫做有機化合物呢？這是有歷史根源的。

人們對於有機化合物的知識，是從動植物有機體的生活產物裡開始獲得的。在很遠的古代，我們的祖先已經知道利用動植物生活產物來作葯物、染料和香料，已經知道釀酒和製醋了。隨着社會的發展，人們對於這些物質的提取和應用，累積了很多經驗。當然，這些經驗多是零碎的，在個體農業和小手工業的社會經濟中，雖然還能適合當時生產的需要；但當資本主義生產方式誕生之後，便產生了新的要求，要求對這些動植物生活產物作進一步的研究和認識，以能適應生產力發展的需要。於是舊的知識得到了整理，新的知識也不斷的增加。當時的科學家們認為這種物質的來源和性質與一般從礦物原料得到的化合物大不相同，於是便把從動植物有機體所得到的化合物稱為有機化合物，研究有機化合物的科學便叫做有機化學而成為化學的一個特別部門。

作為科學的有機化學還只有一百多年的歷史。在十八世紀時，法國科學家拉瓦西（Lavoisier）初步證明了動植物生活產物，不論種類如何之多，都是含碳的化合物，一般還含有氫及氧，間或含有氮及少量的磷及硫。問題也隨着發生了：它們何以會有特殊的性質？它們是怎樣形成和變化的呢？

十九世紀初期，著名的化學家瑞典人貝齊利阿斯（Berzelius）

提出了“生命力”的理論。企圖以此來解釋當時所不能解釋的問題。“生命力”論的意思就是：那些有機化合物只有藉着一種“生命力”才能形成和變化。他說：“——在有生命的自然世界中，元素服從着另外一種規律，那是和無生命自然界所服從的規律不同。”“有機物質不能在普通的物理化學作用力之下形成——。”

人們進一步追問：所謂生命力究竟是什麼？

生命力論者只能回答說：“這種生命力完全在無機元素之外，不能決定它們的性質；這個力倒底是什麼，我們是不知道的。”

那就是說，有機化合物的形成和變化，是受着一種不可知的力量所支配的。這是一個澈底的唯心主義理論。按照這個理論說來，化學家們便只能把自己的能力限制在從自然界提取現成的有機物上面；而不必去追求物質的本質及其內在的真理；因為反正那是不可知的。

所以，生命力論一開始便是有機化學發展的攔路石。

II 生命力論的 破產

生命力論是有機化學發展的攔路石，要將這個阻碍科學發展的唯心理論從有機化學領域中清除而去，必須用事實來證明：生命力是沒有的，用人工的方法完全可以從無機物在動植物生活體之外來製成有機物。

給生命力論者第一次直接打擊的是：1828年化學家伍勒（Wöhler）從煮沸的氰酸銨製得了尿素——因動物的生活活動而產生的物質，即尿中成份之一。

人工得到尿素這件事引起了科學界廣泛的注意；可是當時一般科學家對於神祕的生命力的信仰依然沒有動搖。生命力論者認為尿素之所以能從無機物製成，祇因為它是生活有機體的排洩物；至於有機體所必需的成份以及更複雜的物質，還是不能人造的。

舊事物自己不甘於死亡，總有那末一批“護道者”堅持成見，為舊事物辯護。但是，檢驗真理的尺度是實踐，不是成見。科學的發展很快地駁斥了生命力論的看法。

1845年德國科學家科爾培(Kolbe)用人工方法得到了醋酸。此後在相當短的時期內，就人工製造了許多種以前只能由植物裡分出來的有機物，如酒石酸(葡萄裡含有的)檸檬酸(檸檬和橘子中含有的)，蘋果酸(許多不成熟的水果中含有的)等等。

由於生產力的發展，新的有機化學的知識非常迫切的需要；同時也由於生產力的發展，各種科學研究技術有了進步；於是許多較複雜的有機物也被人工製造出來了。1854年法國化學家柏德洛(Berthelot)用人工方法合成了脂肪，1861年俄國化學家布特列洛夫用石灰水和甲醛的溶液作用，結果就第一次合成了糖。

這樣，生命力論就澈底破產，科學家用事實證明了生命力這樣東西是沒有的。有機物質的形成和變化也服從着一般的物理和化學的規律。有機化合物這個名稱，就失去了過去唯心的含義。我們現在採用“有機化合物”這個名稱，只是“碳的化合物”的同義語罷了。

Ⅲ. 有機化合物和無機化合物

有機物和無機物間的鴻溝已隨着生命力論的破產而填平；然而有機化合物仍然有着一定的化學特點。

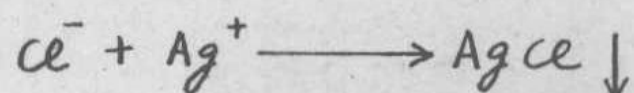
有機化合物的特點之一，就是數目眾多。我們已經知道的有機化合物已達數十萬種，而且每年還有很多新的有機化合物被綜合或找尋出來。其他元素化合物的總和，一共不過幾萬種，遠不及碳化合物之多。再則，有機化合物的組成元素雖然簡單，但由於碳原子和碳原子之間可以結合起來，而且有不同的結合方式，這樣就決定了有機化合物結構的複雜性。有機化合物中，有的分子量可達幾萬；一個分子中可以包含幾十幾百甚至上千上萬個原子。

有機化合物有複雜的分子構造，它們就具有與無機化合物很不相同的性質。有機化合物常為非離子化合物，這就是說有機化合物分子中，各原子間多是以共價結合的(註)；它們的沸點熔點都較低，對熱較不穩定，容易分解。另一方面，有機化合物的反應常是分子反應，反應的速率較慢，並且常有副反應產生，而產物也往往不能到達100

%。因此，在有機化學中，一個反應式並不意味着唯一的反應，而是表示主要的反應。

雖然有機化合物有上述特點，但有機化合物和無機化合物之間並無截然可分的界線。無機化合物中亦有沸點和熔點很低的物質，亦有遇熱易分解的物質，亦有非離子化合物，亦有很慢的反應存在。有些含碳的化合物如碳酸鹽等，它們的性質，倒更接近於無機化合物些，通常將它們放在無機化學中來研究。

〔註〕共價結合或叫合價結合，就是原子間以共用一對或數對電子而結合，原子間以共價結合的，便是共價化合物；有機化合物多是共價化合物。例如有機化合物三氯甲烷 CHCl_3 雖然含有較多的氯原子；但由於它是共價結合，並不產生離子，所以與硝酸銀溶液不生沉澱。無機化合物就不同，在氯化鈉水溶液中加入硝酸銀溶液，便可立刻得到氯化銀沉澱；這是一個離子間的反應：



IV. 有機化學 為人類服務

無產階級的科學一向是而且永遠是為人類的幸福服務的，有機化學當然也是如此。

無論在國防建設、經濟建設、人民的保健以及生活福利上，有機化學都有它的重要作用。

汽油不但是現代交通工具及內燃機械的重要燃料，而且還是製造其他很多種有用的物品（如人造橡膠等）的原料。汽油是有機化合物，正確地說，是一系列含碳氫兩元素的化合物的混合物。科學家掌握了有關汽油的豐富的知識後，為我們從原油中提煉出更多的汽油或者製造出效率更高的合成汽油來。橡膠是眾所週知的工業上國防上以及日常生活上非常有用的物質，我們現在不僅僅從橡膠樹中提煉，而且還能從糖蜜、穀物、木材等原料製造質地更佳的橡膠。塑膠、電木、賽璐珞、人造纖維都是可以從廉價的原料綜合而成的有機物質，這些化合物在自然界本來是沒有的，科學家將它們製造出來為人類服務，而

且品質一天比一天在改良着。在以前，人們只能用天然的染料來染色，這種天然的染料非但提取的成本貴，產量少，而且色彩的變化也少；但是自從人造染料發明之後，到目前，天然染料就已完全被人造染料所替代，而這中間才不過五六十年的歷史。有機藥物對人類的貢獻也非常大，消毒殺菌劑的應用減少了人類罹患疾病的機會；而許多特效藥的發明和製造，更大大地加強了人類對疾病鬥爭的力量；最著名的藥物如磺胺類藥物完全是人工綜合而成的，而抗生素（青黴素、鏈黴素等）的醫療價值又達到一個新的高峯；許多抗生素現在也已經有人工合成的方法了。在農業上應用有機化合物的地方也不少，著名的殺蟲藥劑如六六六，DDT，能殺滅幾乎所有的農業害蟲，保護我們的作物，最近又有生長刺激物（如2,4-D）的應用，或是促進生長及防止落花，或是殺除蕩草，都給農業生產帶來很大的利益。

有機化學為人類服務不僅在綜合各式各樣的化合物來給我們應用，而且還在另一方面為人類服務着。

農作物以及其他所有的動植物本身，說到頭來，都是各式各樣有機化合物組成的。當然，這些化合物是很複雜的，而且它們之間有着非常錯綜複雜的關聯，有機化學的知識幫助我們探索動植物各種生理活動的祕密，這些祕密目前也正逐步地在揭開着，當我們了解了各種生理活動的過程和它們的生理化學變化之後，我們就可以想辦法來控制它們，使農作物給我們更高的產量。

有機化學的應用是人類用科學武裝了自己以後，又用它來征服自然界，強迫自然界為自己服務的實例。

在農業生產崗位上，正如前述，有機化學的應用也是很廣泛的，殺蟲劑及生長刺激物的應用，植物的產物及植物的生活活動的探索等，都要有機化學的知識。然而，這些化合物及化學反應（生理化學反應），多數是比較繁難及複雜的，要獲得這些知識，我們必須先掌握住有機化學最基本的知識。例如我們要測定某種農產品含有多少澱粉、糖份、蛋白質等，假使我們不先知道它們的特性和通性，我們也就不能了解

它們測定的方法。又例如，我們若是不先了解一些典型的有機化學反應，我們也不可能進而研究複雜的生理化學變化，各種農業科學如土壤學，農業化學，植物生理學，微生物學，植物保護，農產品分析等等，都直接或間接地需要有機化學的知識；所以有機化學是一系列農業科學的基礎學科之一。

第二節 有機化合物的元素組成

1. 有機化合物的 淨製及純度的檢驗

要研究有機化合物的組成及性質等等，須應用非常純粹的物質。

要檢驗某物是否純粹，可以測定它的熔點。因為純粹的有機化合物有固定的熔點，而熔點範圍（物質開始熔解時與完全熔解時溫度之差）很小，只有 $0.5-1^{\circ}\text{C}$ ，如果有雜質存在，則熔點降低，而熔點範圍增大，所以測定熔點可以用來決定物質的純粹與否。

要想知道兩種來源不同而熔點相同的物質是不是同一樣東西，可以用混合熔點法來鑑定它們：將這兩種物質混合起來，再測定這個混合物的熔點。如果混合物的熔點降低了，熔點範圍增加了，這就表示原來兩種物質是不同的；如果混合物的熔點與原來兩種物質的熔點相同，那就表示原來的兩種物質是相同的。

熔點測定法：熔點測定器的裝置如圖1，它是一個 $100-150^{\circ}\text{C}$ 的圓底燒瓶，裡面套一枝粗細適宜的試管，燒瓶及試管裡都裝入濃硫酸（或其他高沸點液體如甘油等），試管口塞一軟木塞，這個軟木塞有一裂縫，使溫度計的刻度不致被遮沒，同時亦可使管內熱空氣逸出。將試樣粉末裝入毛細管中，並將毛細管黏附於溫度計的汞球旁，溫度計的汞球須全部沒入硫酸中，但又不觸及管底。

慢慢加熱燒瓶，利用內外硫酸的各自對流，溫度逐漸上昇。每分鐘溫度上昇 $2-3^{\circ}\text{C}$ 為宜，不可過快，讀下試樣開始熔解及完全熔解的溫度，就是該物的熔點及熔點範圍。

如果有機物是液體，可用測定沸點的方法來鑑定它。但並不像固體熔點那樣有決定性。純粹液體化合物的沸點範圍很小，若是沸點範圍很大的必然不是純粹物質。但是這句話掉過頭來說就不正確了。我們不能說沸點範圍很小的一定是純物質；也不能說混合液體的沸點範圍一定很大，例如 95.6% 酒精和 4.4% 水的混合物便有一定的沸點 (78.15°C)，而其沸點比酒精或水的沸點都低，這種具有固定的沸點的混合物叫做“恆沸點混合物”。

沸點的測定方法就是利用蒸餾的裝置（圖 2）。利用蒸餾的方法還可以將沸點相差較大的混合液體分離開來。

有機化合物的提純、精製，或與混合物中的其他成份分離，常是相當困難的工作，須用各種方法慎重細緻的進行。其主要的物理方法不外乎：以適當的溶劑抽提，用適當的溶劑進行再結晶，蒸餾及分級蒸餾。關於它們的操作方法及基本原理，可參攷各有關的實驗書籍。

II. 有機化合物的 元素定性鑑定

要決定某一個完全是新的純粹有機物的組成，通常總是先進行元素定性分析，以決定這個化合物中究竟含有哪些元素；然後再元素定量分析，以決定這些元素各有多少。

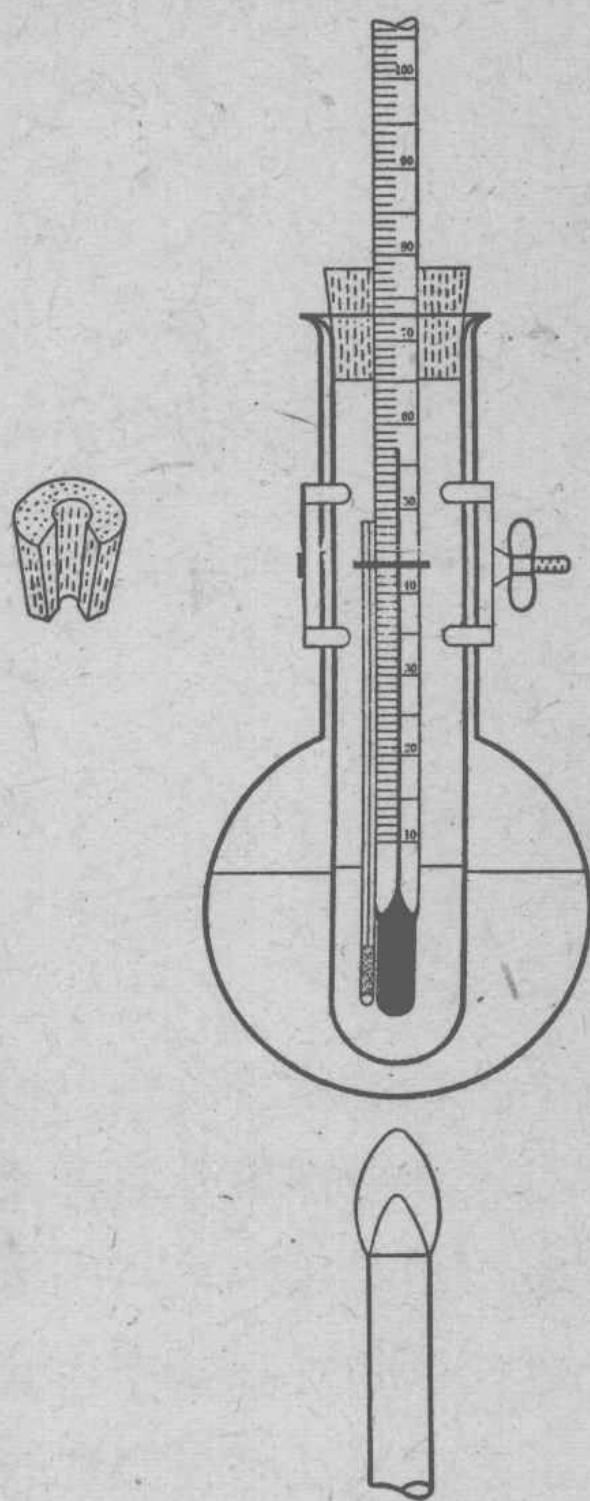
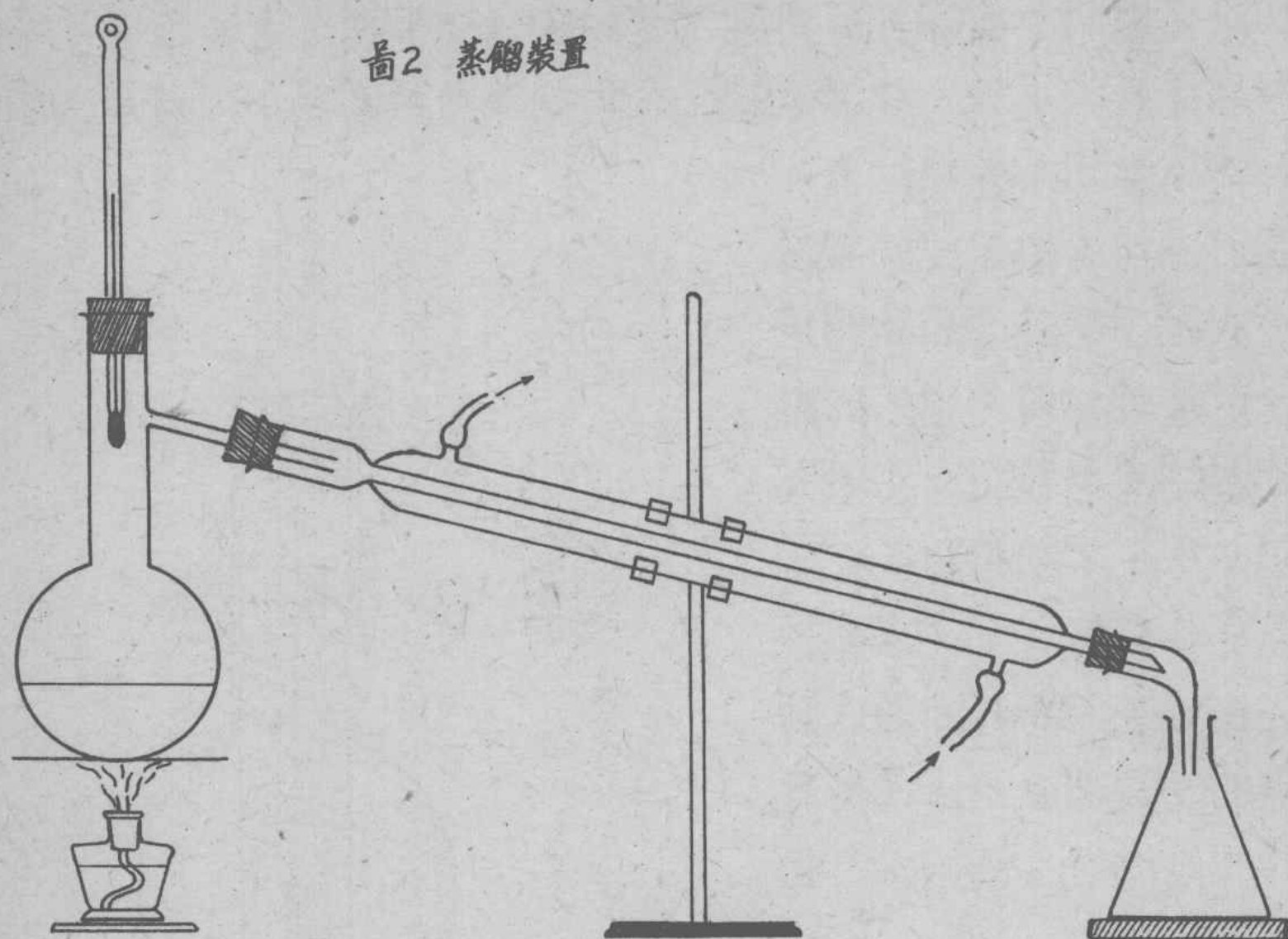


圖 1 熔點測定裝置

圖2 蒸餾裝置



有機化合物的元素定性分析比較簡單，因為一般有機物中通常不外乎碳氫氧氮磷硫鹵素等幾種元素。

1. 碳和氫的鑑認 用濃硫酸加在試樣上並且加熱，如果有焦化現象，可初步斷定試樣中含有碳元素。

比較可靠的辦法是將試樣與氧化銅混合加熱，發生的氣體通入石灰水中，如果石灰水發生混濁或沉澱，就可以斷定原試樣中有碳元素，因為一切有機物與氧化銅強熱，都起分解作用，其中的碳元素變為二氧化碳逸出。這個方法亦可鑑認氫，氫元素在這個操作過程中被氧化成水，若燃燒時發生的氣體通到乾燥的氯化鈣管中，氯化鈣可將水份吸收而增加重量。

2. 氮、鹵素和硫、磷的鑑認 有機化合物中氮元素的鑑認，可以將試樣與鹼石灰（消石灰與苛性鈉的混合物）相混強熱，若發生氨，可以認定有機物中有氮。鹵素（氯、溴、碘）的鑑認亦有簡單的辦法：取一條銅絲在本生燈（或酒精噴燈）的氧化焰中強熱，直到銅絲一端有氧化銅包被時為止，將這一頭揀入試料中，蘸着些試樣，再

放到火焰上燒灼，若有鹵素存在，可以看到火焰呈翠綠色，因為這時生成有揮發性的銅的鹵化物，能使火焰呈綠色，這個試法叫拜爾斯坦 (Beils + ein) 試法。

上述試驗氮及鹵素的方法雖然簡單，但是並不可靠。有許多有機物，雖含有氮元素或鹵素，但不呈現上述反應。

要確定有機化合物中的氮元素和鹵素，比較可靠的是用它的“鈉熔溶液”來試驗，所謂鈉熔溶液就是有機試樣和熔融的金屬鈉共同強熱，強熱後的產物溶解在水中就成為鈉熔溶液。用鈉熔溶液可以鑑認氮、鹵素、亦可鑑認硫磷等。

當有機物與熔融的鈉強熱時，有機物中的氮成為氰化鈉，鹵素成為鹵化鈉，硫成為硫鈉（或硫氰化鈉），磷成為磷酸鈉，它們都極易用無機定性的方法鑑認出來。簡述如下：

(1) 氮的鑑認

如果試樣中含有氮，那末鈉熔溶液中便有氰離子。在鈉熔溶液中加入多硫化鉍，加熱蒸發，氰離子就變為硫氰根離子，以稀鹽酸酸化後加入三氯化鐵，便生成血紅色硫氰化鐵溶液。另一個方法是在鈉熔溶液中加入10% 氫氧化鈉及硫酸亞鐵，以鹽酸酸化後加入三氯化鐵，便有深藍色普魯士藍沉澱產生。

(2) 鹵素的鑑認

鈉熔溶液以硝酸酸化，煮沸以除去可能存在的HCN及H₂S等，加入硝酸銀溶液，如果試樣中有鹵素，則有白色鹵化銀沉澱產生。

(3) 硫的鑑認

如果試樣中有硫，鈉熔溶液中便有硫離子；將鈉熔溶液用醋酸酸化，再加入醋酸鉛溶液，便可產生黑色硫化鉛沉澱。另一個方法是在鈉熔溶液中加入亞硝基亞鐵氰化鈉[Na₂Fe(NO)(CN)₅]，硫離子的存在可使溶液成深紅紫色。

(4) 磷的鑑認

磷在鈉熔溶液中成為磷酸根存在。將鈉熔溶液以硝酸酸化，經