

中学化学教学参考读物

有机化学 上册

(修订本)

陈 岩 编

上海教育出版社

中学化学教学参考读物

有机化学

上册

(修订本)

陈 岩 编

上海教育出版社

一九六四年·上海

中学化学教学参考读物
有 机 化 学
上 册
(修訂本)
陈 岩 編

上海教育出版社出版

(上海水陆路123号)

上海市书刊出版业营业许可挺出091号

上海市印刷五厂印刷

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售

开本：787×1092 1/32 印张：2 7/8 字数：57,000

1959年4月第1版

1964年12月第2版 1964年12月第3次印刷

印数：19,001—39,000本

統一书号：7150·459

定 价：(八) 0.24元

編 者 的 話

在党的教育为无产阶级政治服务、教育与生产劳动相结合的方针指导下，通过教学实践而逐步编写了这本“有机化学”，其内容着重在有机化学的基本知识方面，要求读者在高中有机化学的基础上，进一步扩大和加深理论知识。在工作过程中，我是按现代的观点，把有机化学看作是烃和它的衍生物的化学而编写的；对各种有机化合物的分子结构、性质及命名法等，对各种有机化学工业品，如石油、橡胶、塑料、化学纤维、染料等方面都做了系统的概括论述。

本书可作中学教师教学参考书，也可供给具有高中程度以上的读者学习有机化学时作进修读物。

但由于个人水平有限，工作经验很少，书中错误、缺点一定不少，請读者多多批评和指正！

陈 岩

1964年6月

目 录

编者的话	iv
绪 论	1
一、有机化学的意义	1
二、有机化合物的特点	8
三、同分异构现象	8
四、布特列洛夫的分子结构学说	10
五、有机化合物的化学式	11
六、有机化合物的分类	15
复习题	16
第一篇 烃	18
第一章 开链烃	18
一、烷烃	18
(一) 定义	18
(二) 存在	18
(三) 烷烃的同系列	19
(四) 烷烃的异构现象	23
(五) 命名方法	26
(六) 烷烃的性质	28
(七) 烷烃的制法	32
复习题	34

二、烯烃·····	35
(一)单烯烃·····	35
(二)单烯烃的性质·····	38
(三)单烯烃的制法·····	41
(四)二烯烃和多烯烃·····	43
三、炔烃·····	46
(一)定义·····	46
(二)乙炔·····	46
(三)炔烃的命名·····	47
(四)炔烃的性质·····	48
复习题·····	51
第二章 环状烃·····	52
一、脂环烃·····	52
(一)环烷烃·····	52
(二)环烯烃·····	55
二、芳香烃·····	56
(一)苯的结构·····	57
(二)苯及其同系物·····	58
(三)芳香烃的物理性质·····	60
(四)芳香烃的化学性质·····	60
(五)多环芳香烃·····	65
(六)芳香烃的制法·····	67
复习题·····	70
第三章 石油·····	71
一、石油在国民经济中的重要性·····	71
二、石油成因·····	73

三、石油的组成.....	74
四、石油分馏产物.....	75
五、辛烷值的概念.....	76
六、有关石油加工的化学反应.....	79
复习题.....	86

緒 論

一、有机化学的意义

(一) 有机化学的产生与发展

人们对于有机化合物的知识,是从研究动植物有机体的生活产物的过程中开始获得的。从很远的古代,人类就知道从动植物的生活产物来制取药物、染料、香料和酿酒造醋。但这些知识是零星破碎的。随着社会的发展和经验的逐渐积累,人们在利用天然物质方面,完成了许多巨大的创造和发明。现在我们选择一些我国祖先在有机化学技术上的特出成就列表如下:

項 目	年 代	发 明 人 或 記 載
草藥 釀酒	神農時代 夏禹時代	傳說神農氏嘗百草而得草藥 根據“呂氏春秋”勿躬篇:“儀狄作酒”
醬油(由大豆製造)	周朝	載于“物原”
染料(由紅花、紅木、 蘇木等製取)	同上	載于“史記”帝王世紀
制糖(麥芽糖、蔗糖)	秦漢時代	
煤的發現	漢朝	載于“漢書”地理志
石油的發現	同上	同 上

(續表)

項 目	年 代	发 明 人 或 記 載
紙(利用樹皮、麻頭、破布、魚網制造)	东汉	根据“后汉书”蔡倫傳,蔡倫发明
火药(用硝石、木屑、硫黃等制造)	唐朝	根据唐朝孙思邈的著作

可见,我国古代人民对于有机化学技术上的贡献是非常巨大的。但当时对物质的认识还是表面的、粗浅的,因此在观察中所遇到的现象,只知其然,而不知其所以然,往往赋予神秘的性质。

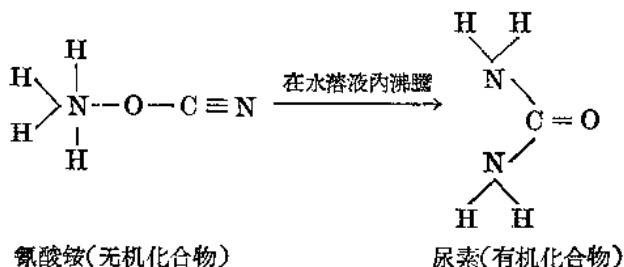
直到十七世纪的下半叶,人们把自然界的物质分成矿物、植物、动物三大类。但是当时对于这三大类物质之间的关系,还是不十分明确的。

十八世纪中叶,科学有了进一步的发展。人们把存在于动植物体中的物质称做有机物,而把存在于矿物中的物质称为无机物;但是一直认为这两类物质之间存在着绝对的界限,因为那时虽然已能利用物理和化学方法,使一种无机物变成别种无机物,但总不能使无机物变成有机物。因此当时的人相信,只有在生物体内所特有的“生命力”才能使无机物转为有机物。那时许多科学家常常利用“生命力”来研究问题,而当时的化学家却絲毫不曾也不可能驳斥这种不真实的说法。

(二) “生命力”学說的推翻

由于科学的不断进步,“生命力”这一观念终于被打破了。在1828年德国化学家武勒用硫酸铵和氰酸鉀作用,以制取氰

酸铵的时候,无意中制得了尿素:



显然, 氰酸铵和动物体内的尿素是由同样的和同数的几种原子组成的, 只是这两种物质分子里的原子排列完全不同。加热到沸腾的时候, 氰酸铵分子里的原子就重新排列而变成尿素分子。

这一发现证明了有机物可以由无机物用人工方法制得。可是当时的生命力论者仍然为自己的错误观点辩护, 硬说这是因为尿素是生物体内排出的废物, 所以才能那样制得, 至于构成生物体本身的物质, 他们认为没有“生命力”是绝对不能制得的。

当许多有机化合物的合成法还没有发现, 有机化合物只能在动植物体内生成的时候, 这种争论一直继续着。直到1848年德国化学家科尔培以元素合成醋酸, 1854年法国化学家柏特勒用人工方法合成了脂肪, 1861年俄国化学家布特列洛夫合成了糖类, 这种争论才停止下来。其后由于合成化学不断发展, 不但合成了自然界存在的有机物, 而且合成了不存在于自然界的有机物, 例如, 由煤焦油分馏产物合成了许多有用的药品和染料, 由酒精合成了橡胶等。由于这些科学研究的巨

大成就，“生命力”这一种神秘观念彻底破产了。这是科学史中唯物思想的伟大胜利。从此人们就公认有机化合物和无机化合物之间并不存在严格的界限。

(三) 有机化学的重要性

(1) 什么叫做有机化学?

经过化学家分析许多有机化合物，无论是自然界产出的或由人工合成的，发现它们成分中都含有碳元素；由于这一事实，完全证明了碳元素是有机化合物不可缺少的成分。因此，有机化合物就是碳化合物（不包括 CO 、 CO_2 、 H_2CO_3 、 $\text{M}\cdot\text{CO}_3$ 、 CaO_2 、 SiC 等），而有机化学则是研究碳氢化合物和它的衍生物的化学。

(2) 有机化学在国民经济中的重要性

有机化学无论在经济建设、国防建设、人民的保健以及生活福利上，都有它的重要作用。

例如，石油是一种有机物，它不但是现代交通工具和内燃机的重要燃料，而且也是制造其他许多有用物质的原料。科学家掌握了有关石油方面的知识以后，就能提炼出更多更好的汽油来。橡胶也是一种有机物，当科学家掌握了有关橡胶方面的知识以后，不仅能从橡胶树中把它提炼出来并加以精制，而且还能从糖蜜、谷物、木材等原料制造出质量更好的橡胶来。又如，人造丝、塑胶、赛璐珞等物质的制造，是人类掌握并应用了有机化学知识的成果。在以前，人们只能利用天然的染料来染色，这种天然染料不但在提取时产量少，成本高，而且彩色的种类也少。自从人造染料发明之后，到目前，天然染料已经

完全被人造染料所代替了。有机物对人类健康的贡献也是非常大的：消毒杀菌药剂的应用减少了病菌对人类生命的威胁；最著名的药物如磺胺类药物完全是由人工合成的；而医疗价值很高的许多抗生素（如青霉素、链霉素等）现在也有了合成的方法。

有机化学方面的种种成就，说明了当人类以有机化学的科学知识武装了自己以后，便能更进一步利用天然资源为人类生产出更合于理想的自然界本来不出产的物质来。由于有机合成的成就，丰富了并发展了有机化学的知识，这些知识又进一步指导并促进了有机合成的发展。

（四）我国有机化学的现状

前面已经提到，我国古代的有机化学水平是很高的，但由于长期的封建统治，有机化学的发展也和其他科学一样处于停滞状态。

从十九世纪中叶帝国主义侵入起，一直到解放以前，我国处于半殖民地的社会，百年来受帝国主义、封建地主阶级和官僚买办阶级三座大山的压迫和残酷的剥削，阻碍了生产力的发展。在这个时期中，有机化学和其他科学技术一样只作为反动统治的装饰品，实际上不仅得不到重视和支持，反而受尽了摧残，因而其成就也是零星的。有机化学工业同样地也极端落后。

解放后，在党和政府的正确领导下，我国科学技术出现了蓬勃发展的新气象。随着国民经济的恢复时期和第一个五年计划时期的大规模经济建设，我国的科学技术有了飞速的

发展。

有机化学在这一段时期中的成就，也受到世界科学界的重视。其中某些成就已对生产实践起了良好的作用，解决了我国从来未有过的有机合成工作。例如乙苯和苯乙烯的制备，乙炔水化合成乙酸，丁二烯的合成，由乙炔合成氯乙烯，由一氧化碳合成汽油，以及六六六、滴滴涕等农药的合成，阴丹士林、靛蓝染料及染料中间体的合成，聚氯乙烯、酚醛塑料、有机玻璃等各种塑料的合成，青霉素、链霉素、磺胺等重要药品及高级油漆的生产，等等。同时，还建成了我国甚至亚洲从来未有过的新式自动化设备的许多大型工厂，如电石厂、合成橡胶厂、淀粉厂、人造纤维及合成纤维厂、炼油厂和染料厂，等等。这些工厂的建成和投入生产，为我国有机化学工业奠定了良好的基础。在理论方面，也取得了巨大的成就，其中比较出色的工作有贝母生物碱的研究，桔霉素化学的研究，分子结构理论，高分子化合物的分子量测定的研究，等等。

我们在胜利完成第一个五年计划的基础上，又使第二个五年计划提前三年基本完成。就在这大跃进的短短时间内，我国科学技术包括有机化学在内也产生了巨大的变化，取得了惊人的重要成就：

(1) 在燃料方面 人造石油和燃料的综合利用的研究取得了一系列的成就，跃进到本世纪的先进行列。水煤气合成石油的研究创造了优异的成绩。煤焦油中压加氢、天然石油的重残油中压加氢等都获得了成绩。

(2) 在药物方面 我们不仅成功地合成了目前世界上所有重要的合成药物和抗菌素，而且最近还研究及试制许多新

的药物,例如在 1958 年试制成功抑制癌的放线菌 K,以国产大豆、胆甾醇、薯蓣科植物为原料合成黄体酮、睾丸素、可的松、可的唑等十几种甾族化合物。为了迅速消灭血吸虫病,对锑的有机化合物也进行了系统的研究。

(3)在香料方面 我国的香精油在目前的产量已名列世界前茅,天然香料单离体、合成香料及人造香料的生产也有了相应的发展。

(4)在染料方面 我国在染料方面也取得了辉煌的成就。活性染料的制成就是一个奇迹。

(5)在高分子方面 我国在高分子方面更是取得了巨大的成就,新的产品层出不穷。例如从我国的丰富原料出发,合成了尼龙-9,它具有耐酸、耐碱、耐化学药品、耐磨、熔点高、不易老化等优良品质。此外还研究成功许多具有特殊功能的新橡胶、塑料及油漆,例如耐高温的硅橡胶、接枝橡胶、新型聚丙烯塑料、泡沫塑料、光弹塑料、有机硅树脂、各类离子交换树脂及世界第一流的高强度的绝缘漆等等。

(6)在农业方面 在大力支援农业生产,迅速实现农业现代化的号召下,农药的生产与研究也有了飞速的进展。如辐射合成六六六的研究,使 γ -六六六含量提高到 18~19%;滴滴涕的生产在质和量两方面都超过了英国;另外还研究成功许多高效能、新型的杀虫剂、杀菌剂、植物刺激素,如高效能有机磷杀虫剂的研究,杀死棉蚜虫的效力比 1605 高十倍的新农药西蒙特试制成功;另外还合成了 4,6-二氯苯二氧基二乙酸、2,4-二氯苯氧基乙酰苯胺及 2,4-二氯苯氧乙酰-对-氯苯胺等许多新型优良植物生长刺激素。对赤霉素的研究更是取

得了巨大的成果。

二、有机化合物的特点

有机化合物和无机化合物在性质上虽然没有严格区别，但是各种有机化合物间还存在着某些共同的特点，这些特点表现在下列几方面：

(1) 有机化合物数目很多，种类繁多，现在已经知道的有机化合物有 100 万种以上。由于天然有机化合物不断被发现，新的有机化合物又不断被合成，因此有机物的数目也正在迅速地继续增长着，而无机化合物的总数不过 3 万种左右。

(2) 有机化合物的分子大多是共价结合的，在化学反应中是分子间反应，反应速度慢；无机化合物的分子大多是电价结合的，在化学反应中是离子间的反应，反应速度快。

(3) 所有的有机化合物是稳定的，而在高温下则容易分解。

(4) 多数有机化合物比较难溶于水，而易溶于酒精、汽油等溶剂中。

(5) 有机化合物的定性组成比较单纯，除了以碳为主要成分以外，其他不过含有氢、氧、氮、磷、硫等元素，可是有机化合物所表现的性质却极复杂，许多有机化合物有很高的分子量。

(6) 有机化合物的分子结构复杂，有同分异构现象。

三、同分异构现象

从氰酸铵转成尿素这一事实，不难看到，氰酸铵和尿素之

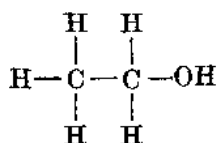
间的区别,不在于组成分子的原子种类和数目(这方面它们是相同的),而在于分子内部原子的排列顺序(这方面它们是不相同的)。因此可以证明:种类相同而数目也相同的几种元素的原子可以组成结构不同的物质,而这些物质的性质也不相同。

几种物质的成分,在质和量方面都完全相同,但分子结构不同,因而它们的物理性质和化学性质也各不相同,这种现象叫做同分异构现象。

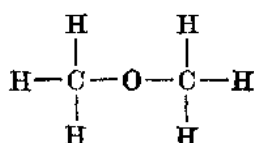
组成相同而分子结构不同的物质,互称为同分异构物。氰酸铵和尿素就是同分异构物。

同分异构现象,在有机化合物中是很普遍的现象,也是有机化合物无限繁多的主要原因之一。

为了说明这个问题,我们再举一个常见的例子,如分子式 C_2H_6O 可以代表两种截然不同的物质。一种是酒精,无色液体,在 $78^\circ C$ 沸腾,可以与水任意混和。另一种是二甲醚,它是一种有香味的气体,要在 $-25^\circ C$ 才能变成液体,不溶于水。这两种性质不同的物质却有着相同的成分,也就是有着相同的分子式,但它们又各有不同的结构,也就是互为同分异构物:



乙醇(C_2H_5OH)



二甲醚 $[(CH_3)_2O]$

同分异构现象再次证明了我们在无机化学中所提出过的,不要把分子看成单纯的原子总和。显然,如果分子的性质

仅仅决定于组成原子的种类和数目，就不会有什么同分异构现象了。既然实际上存在着同分异构现象，这就是说，分子的性质不只是决定于它的组成原子的种类和数目，同时还决定于各组成原子的排列方式。

分子中原子结合的方式与分子性质关系的问题，是在1861年俄国化学家布特列洛夫提出分子结构学说以后才解决的。

四、布特列洛夫的分子结构学说

布特列洛夫创立的分子结构学说是关于物质分子内原子的结合方式和互相影响的学说。这个学说是有机化学的理论基础，从而保证了有机化学的顺利发展。

布特列洛夫分子结构学说的要点如下：

(1) 分子中的原子是依照它们的化合价互相结合着的。在化合物中，没有剩余的化合价。

(2) 分子中的原子彼此按照一定顺序互相结合。

(3) 物质的性质不仅决定于分子成分，而且决定于分子结构，也就是决定于分子中原子间相互结合的顺序。

(4) 分子里的各原子互相影响，这种影响也决定着分子的性质，由于各原子互相结合的顺序不同，影响的程度也跟着不同，影响最大的是直接相结合的原子。

因此，根据物质的性质，就可以推知那种物质的分子结构，反过来也可以根据物质的分子结构，来推知那种物质的主要性质。

布特列洛夫认为：在有机化合物中碳原子通常是四价的，