

有机化学与试剂

王惠忠 主编

中国建筑工业出版社

有机化学与试剂

王 惠 忠 主编

中国建筑工业出版社

(京)新登字035号

本书分两篇,第一篇为有机化学,包括有机化学基本结构理论、烷烃、烯烃、炔烃和二烯烃、芳香烃、烃的卤素衍生物、醇、酚、醚、醛、酮、羧酸及其衍生物、含氮、硫、磷有机化合物、杂环化合物、糖类、蛋白质、高分子化合物、立体化学及波谱基本知识;第二篇为有机试剂内容,包括有机试剂的分类与命名、结构理论、酸碱理论、显色机理与有机显色剂、离子交换树脂及有机试剂在分析化学中的应用实例。本书内容通俗易懂,两部分内容能够有机结合。书末附有实验,从而使理论在应用中得到巩固和深化。本书编写中注意了内容的系统性、科学性、先进性及实用性,努力反映当代有机化学与试剂的发展现状,在深广度上分有不同层次,习题与问题附有答案,便于自学。

本书可作为中等技术学校分析专业、化工专业的试用教材,也可供高等院校有关专业的师生及从事化学分析、环境检测、化工生产等有关人员自学参考。

有机化学与试剂

王惠忠 主编

*

中国建筑工业出版社出版、发行(北京西郊百万庄)

新华书店经销

煤炭工业出版社印刷厂印刷

*

开本: 787×1092毫米 1/16 印张: 32³/₄ 字数: 792千字

1987年6月第一版 1995年6月第二次印刷

定价: 20.50元

ISBN 7-112-02555-9

O·1

(5004)

版权所有 翻印必究

如有印装质量问题,可寄本社退换

(邮政编码100037)

序 言

《有机化学与试剂》一书，是根据国家建材局人才开发司的要求编写的，可作为中等技术学校分析专业、化工专业的试用教材。

本书以有机化学的基本知识、基本理论为主体，把传统的有机化学和有机试剂的内容有机地结合起来，从而使理论在应用中得到巩固和深化。书中附有化合物性质验证和模拟分析应用的实验，重点章节设有问题和习题及其指导性答案。编写中注意了内容的系统性、科学性、先进性与实用性，整个内容力求少而精，并尽量反映当代有机化学与试剂的发展现状，在深广度上分有不同层次，因此具有应用较广而简明的特点，便于自学。

本书的内容分为两部分：一是基本要求的内容——主要是有机化学与有机试剂的基本知识和基本理论；二是提高要求的内容——主要是基本要求内容的加深和扩大。

基本要求的主要内容：

- (1) 有机化学结构理论的要点及结构式、同分异构、命名方法等基本概念与知识；
- (2) 各类主要有机化合物的基本反应、主要制备方法及典型反应（加成、取代、脱去）机理的一般知识；
- (3) 各类主要有机化合物的物理特性的一般规律及分析鉴定的基本原理；
- (4) 有机试剂分子结构及酸碱的基本概念；
- (5) 络合剂、金属指示剂等分析上常用有机试剂应用的基本原理；
- (6) 各类主要化合物的性质试验及蒸馏、回流、沉淀、重结晶、减压过滤等基本操作。

书中的第一篇1~12章，第二篇18~22章，实验1~4为基本要求的内容。

提高要求的主要内容：

- (1) 有机化学结构理论的近代观点和构象、立体异构及简单立体化学反应等；
- (2) 典型反应机理的深入讨论及芳环上取代规律的分子轨道与共振论的解释；
- (3) 含硫、磷有机化合物，糖类，蛋白质，合成高分子化合物，波谱基本知识及有机试剂在分析化学中的应用等。

书中第一篇13~17章，第二篇23~25章，实验五，及基本要求章节中的个别内容，均属提高和扩大知识的部分。

本书用作教材时，应把教学重点放到基本要求的章节上，其它章节可根据情况选学。

为帮助读者理解和巩固已学过的知识，锻炼自己的思维能力并便于读者能随时检查学习掌握的程度和得到及时的指导，本书提供了习题及其答案。

参加本书编写工作的有王惠忠（主编）、陈永忠、朱德洲、杨术明、于临勃。张礼本为本书的序言作了修订。

书稿承南京化工学院马家骧（主审）、山东建材学院刘锡瑛进行初审与复审。编写及审稿过程中得到山东建材学院有机化学教研室栾丽萍、徐广通等老师、江油水泥技校、耀县水泥技校、长春建材学校等院校的支持与帮助，特此致谢。

由于水平所限，错误和不妥之处，敬希读者予以指正。

编 者

1985年元月

目 录

第一篇 有机化学

第一章 绪论	1	§ 2-7 烷烃的制备	39
§ 1-1 有机化合物和有机化学	1	一、烯烃的氢化	40
§ 1-2 有机化合物的一般特点	2	二、卤代烷还原	40
§ 1-3 经典的结构理论	2	三、卤代烷的二聚作用——伍尔兹 (Wurtz) 反应	41
一、化学结构概念	3	四、卤代烷与金属有机化合物的偶联——科里-豪斯 (Corey-House) 反应	41
二、分子的立体概念	4	§ 2-8 烷烃的化学性质	41
三、结构理论的八隅体学说——化学键	4	一、烷烃的卤代反应	42
§ 1-4 近代结构理论要点	6	二、烷烃的氧化 (燃烧)	42
一、原子轨道 (AO)	6	三、高温裂解	42
二、电子构型 (或电子组态)	7	§ 2-9 烷烃的分析	43
三、共价键的实质	8	第三章 烯烃	51
四、共价键的几个重要性质	9	§ 3-1 乙烯的结构	51
五、杂化轨道的概念	10	§ 3-2 丁烯的结构	52
§ 1-5 分子的模型与结构式	14	§ 3-3 烯烃的同分异构与命名	53
§ 1-6 有机化合物的分类	15	一、烯烃的同分异构——顺反异构	53
一、烃类	15	二、烯烃的命名方法	54
二、烃的衍生物	15	§ 3-4 烯烃的物理性质	57
三、杂环化合物	16	§ 3-5 烯烃的制备方法	59
四、高分子化合物	16	一、卤代烷脱卤化氢	59
§ 1-7 学习有机化学和有机试剂的目的要求	16	二、醇脱水	60
第二章 烷烃	19	三、邻二卤代物脱卤	61
§ 2-1 甲烷	19	四、炔烃还原 (加氢)	61
一、甲烷的结构	19	§ 3-6 烯烃的化学性质	61
二、甲烷的物理性质	20	一、烯烃化学性质的分析	62
三、甲烷的来源与制备	24	二、主要反应	62
四、甲烷的化学性质	24	三、烯烃的加成反应	65
五、甲烷的氯代反应	25	四、烯烃的自由基取代——烯丙基氢取代	69
§ 2-2 乙烷	28	§ 3-7 烯烃的分析	70
§ 2-3 丙烷	29	一、 >C=C< 的定性鉴定	70
§ 2-4 丁烷	31	二、结构鉴定——降解法	71
§ 2-5 烷烃的同分异构与命名	33	第四章 炔烃和二烯烃	77
一、普通命名法	34	§ 4-1 乙炔的结构	77
二、衍生物法	34	§ 4-2 炔烃的同分异构与命名	78
三、系统命名法	35		
§ 2-6 烷烃的物理性质	39		

§ 4-3 炔烃的物理性质	79	二、稠环芳烃的性质	127
§ 4-4 炔烃的制备方法	79	三、非苯芳烃	129
一、邻二卤代烷的脱卤化氢	80	四、致癌多环芳烃	130
二、伯卤代烷与炔钠反应	80	第七章 炔的卤素衍生物——卤代炔	138
三、四卤代烷的脱卤	80	§ 7-1 卤代炔的结构、分类和命名	138
§ 4-5 炔烃的化学性质	80	一、结构与分类	138
一、炔烃的主要化学反应	81	二、命名方法	139
二、炔烃反应中几个问题的讨论	82	§ 7-2 物理性质	140
§ 4-6 共轭二烯烃的结构特点与性质	83	§ 7-3 制备方法	141
一、稳定性	84	一、从醇制备	141
二、共轭二烯的1,2-, 1,4-加成	85	二、HX与烯加成	141
三、双烯合成——狄尔斯-阿尔德 (Diels-Alder) 反应	86	三、卤素与烯、炔加成	141
四、聚合反应	86	四、烷烃的卤代	142
§ 4-7 炔烃和二烯烃的分析	87	五、卤离子交换	142
第五章 脂环烃	91	§ 7-4 化学性质	142
§ 5-1 脂环烃的分类	91	一、结构与性质分析	142
§ 5-2 脂环烃的性质	92	二、主要反应	143
§ 5-3 小环烃的结构	93	§ 7-5 亲核性取代反应 (S _N)	144
§ 5-4 环己烷的构象	94	一、反应的事实	144
§ 5-5 脂环烃的分析	95	二、反应历程的假设	145
第六章 芳香烃	98	三、反应历程的证据	146
§ 6-1 苯	98	§ 7-6 脱去反应 (E)	147
一、苯的开库列 (Kekulé) 结构	98	一、反应的事实	147
二、苯结构的共振论描述	100	二、反应历程	148
三、苯结构的分子轨道图象	103	三、脱去反应的位向	149
四、芳香性	103	四、脱去反应与亲核取代反应的竞争	149
§ 6-2 苯及其衍生物的命名	104	§ 7-7 重要的卤素衍生物	150
一、一元取代苯	104	一、三氯甲烷 (CHCl ₃)	150
二、二元取代苯	105	二、四氯化碳 (CCl ₄)	151
三、多元取代苯	106	三、氯乙烯 (CH ₂ =CHCl)	151
§ 6-3 苯及其衍生物的物理性质	107	四、四氟乙烯 (CF ₂ =CF ₂)	151
§ 6-4 苯及其烷基衍生物的化学性质	108	§ 7-8 卤代烃的分析	151
一、苯环上的取代反应	109	一、钠熔法	152
二、苯环上取代基的转化反应	115	二、氧化法 (薛立格法)	152
§ 6-5 二元取代苯的定位规律	119	第八章 醇、酚、醚	156
§ 6-6 取代基定位规律的解释与亲电取代反应的反应性	120	§ 8-1 醇	156
一、邻、对位定位基	121	一、醇的分类与命名	156
二、间位定位基	122	二、物理性质	158
三、二元取代反应的反应性	122	三、醇的制备	159
§ 6-7 多环芳烃和非苯芳烃	124	四、醇的化学性质	162
一、稠环芳烃及其衍生物的命名	125	五、醇的分析	166
		§ 8-2 酚类	167
		一、酚类的结构与命名	167

二、酚类的物理性质	168
三、酚类的制备	169
四、酚类的化学性质	171
五、酚的分析	175
§ 8-3 醚	175
一、醚的结构与命名	175
二、物理性质	176
三、制备方法	177
四、醚的化学性质	178
五、醚的分析	180
§ 8-4 重要的醇、酚、醚化合物	180
一、甲醇(CH_3OH)	180
二、乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)	180
三、乙二醇($\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$)	181
四、丙三醇(甘油, $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$)	182
五、乙烯基醚($\text{R}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$)	182
六、酚类	183
七、环氧乙烷	183
八、冠醚	184
第九章 醛和酮	192
§ 9-1 醛、酮的命名	192
一、醛的命名	192
二、酮的命名	193
§ 9-2 羰基的结构	194
一、羰基的平面结构	194
二、羰基的轨道图象	194
三、羰基的共振表示	195
§ 9-3 物理性质	195
§ 9-4 制备方法	196
一、由醇制备	197
二、由不饱和烃制备	198
三、由酰卤制备	199
§ 9-5 化学性质	199
一、结构与性质分析	199
二、主要的化学反应	200
§ 9-6 重要的醛和酮	210
一、甲醛(HCHO)	210
二、丙酮($\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{CH}_3$)	210
三、丁二酮($\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{CH}_3$)	210
四、丙烯醛($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$)	211

§ 9-7 醛和酮的分析	212
第十章 羧酸及其衍生物	219
§ 10-1 羧酸	219
一、羧酸的分类与命名	219
二、物理性质	220
三、制备方法	222
四、化学性质	224
§ 10-2 羧酸衍生物	231
一、酰氯	231
二、酸酐	233
三、酯	234
四、酰胺	237
§ 10-3 重要的羧酸和羧酸衍生物	239
一、甲酸	239
二、乙酸	240
三、乙二酸	240
四、邻苯二甲酸	240
五、N,N-二甲基甲酰胺(简 称DMF)	241

六、尿素($\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{NH}_2$)与硫脲 $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{S}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{NH}_2$)	241
七、羟基酸	242

第十一章 含氮有机化合物	249
§ 11-1 硝基化合物	249
一、结构和命名	249
二、制备方法	250
三、硝基化合物的性质	251
§ 11-2 胺的结构与命名	253
§ 11-3 胺类的物理性质	255
§ 11-4 胺的制备方法	257
一、硝基化合物的还原	257
二、卤代烃与氨或胺反应	257
三、腈的还原	258
四、亚胺的还原	258
五、酰胺的霍夫曼(Hofmann)降 级	259
§ 11-5 胺的化学性质	260
一、结构与性质分析	260
二、结构与碱性	265
§ 11-6 重氮化合物和偶氮化合物	267
一、重氮基取代反应(放氮)	267

二、还原与偶合反应(留氮)	269	三、构型的标识	308
§ 11-7 脞和异脞	271	§ 14-2 非对映异构体	310
一、脞	271	§ 14-3 包含立体异构体的反应	312
二、异脞	272	一、产生手性中心的反应	312
§ 11-8 重要的胺类化合物	272	二、手性分子反应	313
一、乙二胺($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CN}_2\text{NH}_2$)	272	§ 14-4 卤素加成机理的深入讨论	315
二、乙二胺四乙酸(EDTA)	273	第十五章 糖类 蛋白质	320
三、三乙醇胺(TEA)	273	§ 15-1 单糖	320
§ 11-9 胺的分析	274	一、单糖的结构	320
第十二章 芳香性杂环化合物	281	二、单糖的化学性质	327
§ 12-1 杂环化合物的分类与命名	281	§ 15-2 二糖	330
一、译音命名法	281	一、二糖的结构与性质	330
二、我国命名法	282	二、几种重要的二糖	331
§ 12-2 五元杂环化合物的结构和化学性质	283	§ 15-3 多糖	332
§ 12-3 六元杂环化合物的结构和化学性质	285	一、淀粉	332
§ 12-4 稠杂环化合物	288	二、纤维素	333
第十三章 含硫、磷有机化合物	291	§ 15-4 氨基酸和蛋白质	334
§ 13-1 含硫有机化合物的主要类型和命名	291	一、氨基酸	334
一、结构类型	291	二、蛋白质	337
二、命名	292	第十六章 合成高分子化合物	340
§ 13-2 硫醇和硫酚	292	§ 16-1 高分子化合物形成的基本反应	340
一、制备方法	292	一、加聚反应	340
二、物理性质	293	二、缩聚反应	342
三、化学性质	293	§ 16-2 高聚物的结构与性质	344
§ 13-3 硫醚、亚砷和砷	294	一、高聚物的结晶度	344
一、硫醚	294	二、高聚物的弹性	345
二、亚砷和砷	295	三、高聚物的可塑性	346
§ 13-4 磺酸及其衍生物	296	§ 16-3 离子交换树脂	346
一、制备和性质	296	一、合成	346
二、磺酸的重要反应	297	二、结构与性质	347
§ 13-5 含磷有机化合物	298	三、离子交换与应用	348
一、分类	298	第十七章 波谱的基本知识	351
二、命名	299	§ 17-1 有机化合物的结构与吸收光谱	351
三、烃基磷	300	§ 17-2 紫外(UV)光谱	352
四、亚磷酸酯	301	§ 17-3 红外(IR)光谱	355
五、有机磷杀虫剂	301	§ 17-4 核磁共振(NMR)谱	358
第十四章 立体化学基本知识	304	§ 17-5 饱和烃的波谱	361
§ 14-1 对映异构体(对映体)	304	一、UV光谱	361
一、旋光性和比旋光度	305	二、IR光谱	361
二、对映体的初步判定	306	三、NMR谱	362
		§ 17-6 不饱和烃的波谱	362

一、UV光谱	362
二、IR光谱	364
三、NMR谱	365
§ 17-7 芳香烃的波谱	365
一、UV光谱	366
二、IR光谱	367
三、NMR谱	367
§ 17-8 卤素衍生物的波谱	368
一、UV光谱	368
二、IR光谱	369
三、NMR谱	369
§ 17-9 醇、酚、醚的波谱	370
一、UV光谱	370
二、IR光谱	370
三、NMR谱	371
§ 17-10 羰基化合物的波谱	371

一、UV光谱	371
二、IR光谱	372
三、NMR谱	372
§ 17-11 羧酸及其衍生物的波谱	373
一、UV光谱	373
二、IR光谱	373
三、NMR谱	374
§ 17-12 胺的波谱	374
一、UV光谱	374
二、IR光谱	375
三、NMR谱	375
§ 17-13 杂环化合物的波谱	376
一、UV光谱	376
二、IR光谱	376
三、NMR谱	377

第二篇 有机试剂

第十八章 有机试剂的分类与命名

§ 18-1 有机试剂的分类	382
一、按应用分类	382
二、按反应类型分类	383
§ 18-2 有机试剂的命名	383
一、学名	383
二、专属名	385
三、俗名	386
四、缩写名	386

第十九章 有机试剂分子的结构理论

	387
§ 19-1 有机试剂分子的构成	387
§ 19-2 分析功能团或分析功能结构	388
§ 19-3 试剂母体和助分析团对试剂性能的影响	391
一、加重效应	391
二、对溶解度的影响	392
三、对试剂酸度的影响	394
四、对颜色的影响	396
五、邻位效应	396
§ 19-4 试剂的同分异构	397
一、试剂的构造异构对性质的影响	398
二、立体异构现象	400

第二十章 有机试剂的酸碱理论

§ 20-1 酸碱的离子论	403
---------------	-----

§ 20-2 酸碱的溶剂论	403
§ 20-3 酸碱的质子论	404
§ 20-4 酸碱的电子论	404
§ 20-5 软硬酸碱 (HSAB)	406

第二十一章 有机络合剂

§ 21-1 络合物	409
一、络合物的化学键与组成	409
二、络合物的类型	410
§ 21-2 螯合剂的分类与反应	410
一、含键合原子氧的螯合剂	411
二、含键合原子氮的螯合剂	412
三、含有键合原子氧、氮的螯合剂	412
四、含键合原子硫的螯合剂	413
§ 21-3 络合剂的选择性	414
一、络合剂的软硬区别	414
二、形成体 (金属离子) 的软硬区别	415
三、选择规律	415

第二十二章 有机试剂的显色

§ 22-1 颜色的实质	416
§ 22-2 金属离子对颜色的影响	417
§ 22-3 有机试剂的结构与颜色	418
§ 22-4 荧光	422

第二十三章 几种典型的有机显色剂

	424
--	-----

§ 23-1 酞体系显色剂	424
一、二甲酚橙 (XO)	424
二、铬天菁 S (CAS)	425
§ 23-2 吡啶偶氮类试剂	426
一、1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚 (PAN)	426
二、4-(2-吡啶偶氮)-间苯二 酚 (PAR)	427
§ 23-3 邻苯二酚的偶氮衍生物试剂	428
§ 23-4 变色酸的单、双偶氮衍生物的 试剂	429
§ 23-5 碱性染料试剂	433
一、试剂的一般性质	433
二、试剂的分析性质	434
§ 23-6 胶束增溶显色——表面活 性剂	435
一、表面活性剂的类型	436
二、表面活性剂的作用	436
三、显色剂对摩尔吸光系数(ϵ)的影响	437
第二十四章 离子交换树脂及其应用	440
§ 24-1 离子交换树脂的基本概念	440
一、离子交换树脂的组成	440
二、离子交换树脂的种类	441
三、离子交换树脂的牌号	441
四、离子交换树脂的选择性	441
§ 24-2 离子交换树脂的性能	442
一、交换容量	442
二、全交换容量	442
三、工作交换容量	442
四、粒度	442
五、溶胀率	443
六、湿比重	443
七、视比重	443
八、允许pH范围	443
九、允许温度	443
§ 24-3 离子交换水的制备	443
一、离子交换水的制备原理	444
二、离子交换水的制备装置	444
三、离子交换树脂的选择	445
四、新树脂的处理	446
五、离子交换水质的检验	446
六、离子交换树脂的再生	447

§ 24-4 离子交换树脂在分析上的 应用	448
一、分离阴、阳离子	448
二、同性电荷离子的分离	448
三、微量成分的富集	448
四、水泥中 SO_3 的测定	448
第二十五章 有机试剂在分析化学中 应用	450
§ 25-1 离子鉴定试剂	450
一、阳离子鉴定试剂	450
二、阴离子鉴定试剂	453
§ 25-2 缓冲溶液体系中的有机试剂	454
§ 25-3 酸碱指示剂	456
一、酚酞	456
二、甲基橙	457
三、苦味酸	457
四、刚果红	457
五、甲基红	458
§ 25-4 基准有机试剂	458
§ 25-5 氮羧络合物	458
一、氨三乙酸 (NTA或ATA)	458
二、环己烷二胺四乙酸($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_8$) 或DCTA)	459
三、乙二醇-双-(β -氨基-乙基醚)-N,N, N',N'-四乙酸(EGTA)	459
四、二乙基三胺-N,N,N',N',N''-五乙 酸(ETPA)	459
五、三乙基四胺-N,N,N',N',N'',N''- 六乙酸(TTHA)	460
六、乙二胺四乙酸(EDTA)	460
§ 25-6 金属指示剂	461
一、1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚 (PAN)	461
二、铬黑 T (EBT)	462
三、钙镁灵	462
四、钙指示剂	463
五、二甲酚橙 (XO)	464
六、磺基水杨酸钠 (SS)	465
七、酸性铬蓝K-萘酚绿B(K-B)	465
八、甲基百里香酚蓝(MTB)	466
九、钙黄绿素	466
§ 25-7 掩蔽剂	467
§ 25-8 有机沉淀剂	468
§ 25-9 萃取有机试剂	469

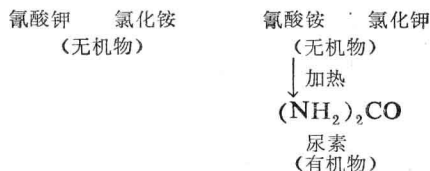
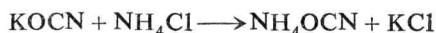
附录 1 实验	472	附录 3 常用的络合滴定指示剂	488
实验一 烃类的性质	472	附录 4 常用氨羧络合剂	497
实验二 烃类衍生物的性质	476	附录 5 常用酸碱指示剂	499
实验三 无水乙醇的制备	481	附录 6 常用荧光指示剂	504
实验四 EDTA的合成与性质	482	附录 7 常用吸附指示剂	506
实验五 金属指示剂的性质	484	附录 8 常用氧化还原指示剂	508
附录 2 有机弱酸、弱碱在水中的离解常数 (25°C)	486	附录 9 常用试纸的制备	509
		主要参考书	510

第一篇 有机化学

第一章 绪 论

§ 1-1 有机化合物和有机化学

有机化学是研究有机化合物的组成、结构、性质及其变化规律的科学。“有机化合物”其本意是指“有生机之物”。早年，人们把来自矿物的物质叫做矿物物质，即“无生机之物”，称无机化合物，简称无机物；把来自动植物体中的物质叫做“有生机之物”，即为有机化合物，简称有机物。人们就是这样以来源为依据，对自然界中的物质进行了分类。由于当时科学水平的限制，曾对有机物的认识赋以神秘的色彩，认为有机物是在“生命力”的支配下产生出来的物质，故有人曾提出“生命力”学说。因为当时这类物质人工还没有合成出来，只能从“有生机之物”中取得。到了1828年，武勒（F. Wöhler）起初想用无机物的氰酸钾和氯化铵共热制备氰酸铵，却在蒸发氰酸铵溶液时，得到了尿素。



尿素是哺乳动物尿中含有的一种有机物，而武勒不是借助于动物的肾却得到了尿素。这个事实虽然当时并没有马上得到人们的承认，但它冲击了“生命力”学说。到十九世纪中叶，更多的有机物被人工合成了。如1845年柯尔柏（H. Kolbe）合成了醋酸，1854年柏赛罗（M. Berthelot）合成了油脂，1861年布特列洛夫（А. М. Бутлеров）合成了糖类物质等。人们通过这些大量的事实，打破了“生命力”学说的禁锢，使化学中有机化学这一分支从错误的“生命力”学说中解放出来，从1850年到1900年，很快地合成了成千上万种有机物。事实说明，有机物与无机物之间并无截然的界限，它们所遵循的基本规律还是一致的。因此，有机物这个名称早已失去了它的原意。但由于习惯上的方便，现在依然沿用。

迄今，有机化合物和有机化学的涵义如何确定呢？大体上有两种说法：凯库勒（A. Kekulé）等人把含碳化合物称为有机化合物，认为有机化学是研究碳化物的化学；肖莱马（K. Schorlemmer）等人则把有机化合物视为碳氢化合物及其衍生物，认为有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。后一定义概括了有机化学的主要研究范畴，而为人们所

普遍接受。

随着科学的发展,原来的有机物与无机物它们相互结合的物质,也不断的被合成出来了。例如,众多的金属有机化合物、络合物等。因此,有机化合物与无机化合物的界限也愈来愈模糊了。但大量的、最基本的有机化合物还是含碳和氢的化合物及其衍生物。

§ 1-2 有机化合物的一般特点

有机化合物与无机化合物虽然没有截然不同的界限,但典型的有机物与无机物相比较,在性质上仍然有明显的差别。有机物虽然数目众多,但有其共同特点。

1. **有机物易燃烧。**如汽油、糖、油脂、木材等(但少数有机物除外,如 CCl_4 、 CHCl_3 等)。大多数无机物是不易燃烧的。

2. **有机物热稳定性差。**一般在外部温度不太高时,就会产生变形,乃至分解变质。因此,在应用有机物时必须注意到这一点。而无机物一般能耐高温,且稳定性高。

3. **有机物熔点低,一般不超过 $200\sim 400^\circ\text{C}$ 。**而无机物的熔点一般较高,如 NaCl 的熔点为 808°C 。

4. **有机物一般难溶于水。**水是一种极性较强的溶剂。无机物由于极性较强,所以多数能溶于水。与此相反,有机物因极性较弱,则在水中的溶解度较小。但是有些有机物(如乙醇、糖、醋酸等)因分子中含有极性基团,且极性基团占的比重较大,所以在水中也有较大的溶解度。

5. **有机物进行的化学反应一般较慢。**有机物反应一般是在分子之间进行,反应速度决定于分子之间不规则的碰撞。这与无机化合物易离解为离子,且其离子间有着强大静电引力的反应相比较,速度要慢得多。有的有机物反应需要几天甚至更长的时间才能完成,多数反应需要加热、振摇或搅拌(增加分子碰撞的机会),以及使用催化剂(增加活化分子数)等。当然也有某些反应进行得较快(如光化学反应)。

6. **有机反应一般较复杂。**由于有机物分子较大、较复杂,发生反应时常常不局限于某一特定部位。这样就产生了分子中的不同部位(基团)对反应试剂的竞争。因此,会同时产生不同的反应产物。所以欲通过反应制备某一产物时,总是伴随着一些副反应,而且产率也往往较低。

§ 1-3 经典的结构理论

任何一门学科都有相对明确的研究对象,同时也有一个指导研究这些对象的基本理论(若仅有一些支离破碎、彼此孤立的资料累积和实验事实,还不能算是一门科学)。那么指导有机物研究的基本理论是什么呢?是化学结构理论或简称结构理论。

理论来源于实践。十九世纪初,“生命力”学说曾被认为是有机化学的理论。后来它被人工合成有机物的事实所否定,这是因为“生命力”学说是唯心的,它没有正确的反映客观事实。错误的理论被否定之后,人们通过进一步的实践总结,终于在十九世纪中叶提出了指导有机物研究的基本理论即结构理论。这个理论阐明了有机物发展变化的根本原因是它们的结构的变化。以后,又经过实践一总结,对结构理论进行充实、发展和完善,按它的

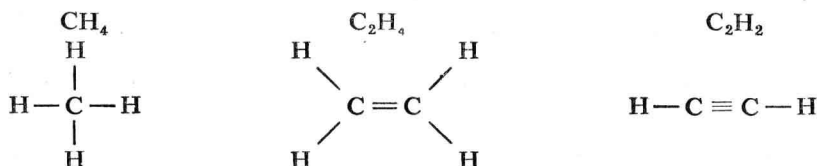
发展和对这个理论认识的深广度，大体上可分为两个阶段。按时间顺序把1926年以前的理论称为经典结构理论，以后的称为近代结构理论。

一、化学结构概念

十九世纪中叶，由凯库勒、古柏尔等人以分子的“构筑”观点提出了结构的概念。此后，布特列洛夫等人把分子的“构筑”与化学变化联系起来，提出了“化学结构”的概念。以“构筑”和“化学”的两种观念建立起来的结构理论，其主要观点是：

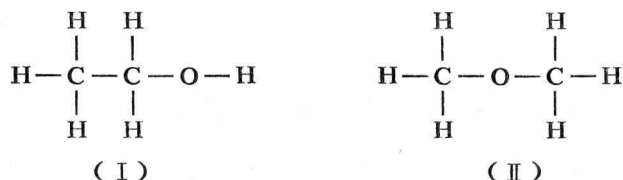
1. 组成一个有机物分子的所有原子，在分子内是以一定排列顺序和结合方式连接着的。把分子中原子的连结顺序和方式称为“结构”或“化学结构”。

2. 分子中的碳原子以四价与其它原子或自身相结合，而其它原子也按各自的化合价与碳原子相结合。如氢为一价、氯为一价、氧为二价、氮为三价等。并用一条短横“—”表示一价。这样按化学结构的概念把分子用元素符号和短横“—”组成一定的图解，即称为结构式。例如，

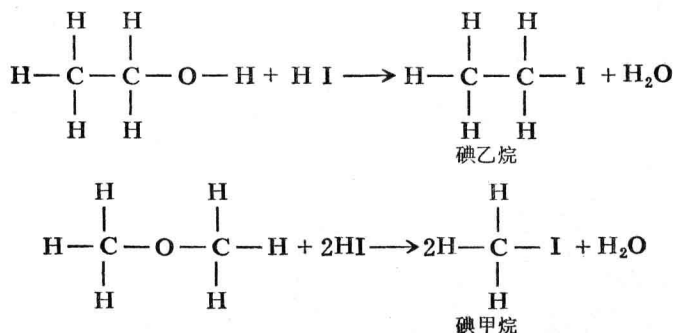


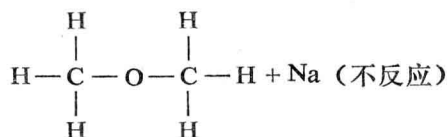
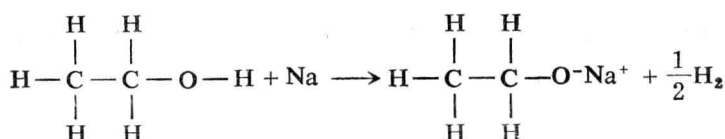
从这些式子中可看出，所有的碳原子都连有四条短横线，即为四价。由于这些式子中各个原子都符合元素的价数，所以反映了分子结构的概念。划出的这种结构式被认为是合理的。

又如 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 是由三种元素组成的分子，它的结构式如何呢？按结构概念，C为四价，O为二价，H为一价，以满足元素价数要求为前提进行排布，可排出下面两种式样，



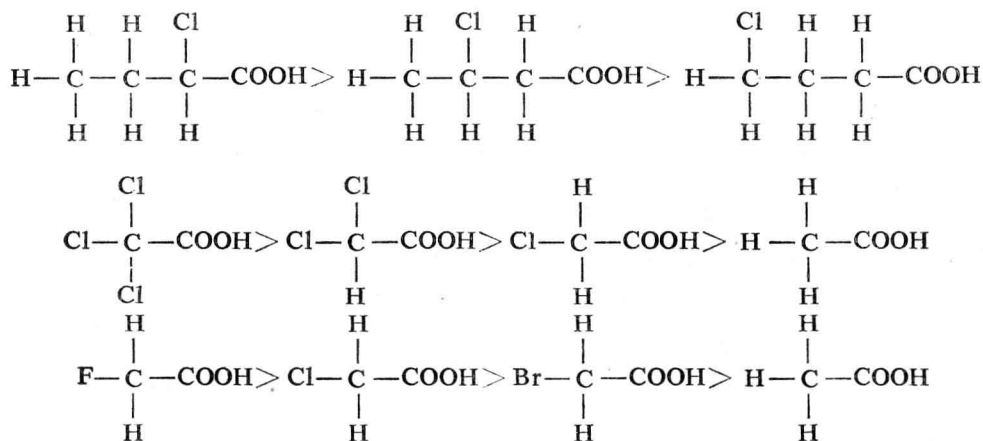
式I、II都符合组成分子中元素的价数，只是原子连接的顺序不同。在I式中，O一端与H连接，另一端与C连接；而II式中O的两端都与C相连接。由于顺序不同，其结构被认为是不同的。按布特列洛夫的观点，结构不同，化学性质就不同（事实确是如此）。例如，





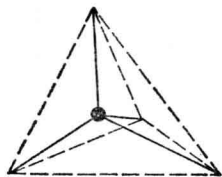
3. 分子的化学结构,决定着物质的主要性质。结构不同性质就不同,即属不同种类的物质。结构式 I、II 代表两种化合物, I 叫乙醇, 它的沸点为 78.3°C ; II 叫二甲醚, 其沸点为 -24°C 。

4. 分子中的原子或基团不是简单的按顺序的堆积, 它们之间有着直接或间接的相互影响, 下列有机酸的酸度大小次序就反映了这种相互影响。



二、分子的立体概念

十九世纪末叶, 1875 年范霍夫 (Van'tHoff)、勒贝尔 (Le Bel) 等人, 提出了碳原子四面体构型的学说, 建立了有机物分子的立体概念。例如, 根据分子的立体概念, 甲烷的分子不是一个平面结构, 而是一个正四面体结构:



要从立体观念考虑。

四面体学说把结构理论引伸到三维空间中去, 成为后来立体化学的基础。因此, 结构的立体概念 (即构型), 是结构理论的重要发展, 它引导人们研究有机物分子的结构时,

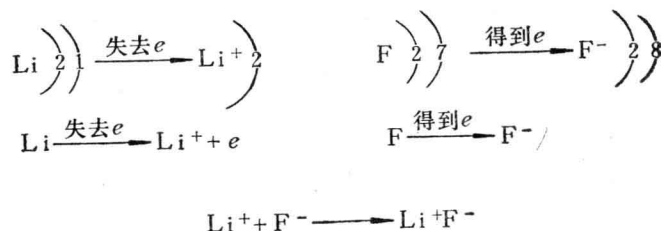
三、结构理论的八隅体学说——化学键

二十世纪以前, 以“构筑”、“化学”、“立体”观点建立起来的结构理论, 存在一个共同未解决的问题, 即原子间为什么能够结合? 虽然认识到原子间的结合必然存在着一个结合

力，同时把这种结合力称为化学键。那么化学键（或结合力）的实质又是什么？

十九世纪末，电子被发现了，对原子的组成有了进一步的认识。电子是原子的重要组成部分。根据已有的化学、物理方面的知识，人们联想到原子间的结合与原子中的电子有关系，即化学键与电子有关。所以在二十世纪初，德国化学家考赛尔(Kossel) 和美国化学家路易斯(Lewis)为了解释原子间的结合力，分别提出了两种形式的结合力，即两种化学键。

1. 离子键 (Kossel提出) 是通过电子转移形成的。例如LiF，

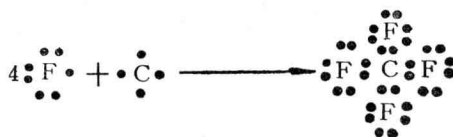
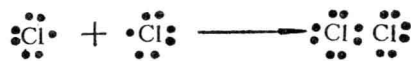


Li失去电子形成稳定的二电子壳层，本身带正电荷。F得到一个电子形成稳定的八电子壳层，本身带负电荷。而LiF分子靠正、负电荷的静电引力相互结合起来。

2. 共价键 (Lewis提出) 是由电子的共用而形成的。例如右式：



原子间通过电子的共用，各自都达到稳定的电子壳层构型（即8个电子或2个电子）。两原子间共用电子对为什么能把两个原子连结起来呢？其实质同样可理解为静电引力的存在。因为原子核带正电，而电子带负电，原子核由带负电的共用电子对通过静电引力而拉在一起。以此建立的分子结构称经典结构或路易斯结构。



两种类型的化学键，在解释原子间的结合力时，都可看成是静电引力。电子转移和共用电子对的实现，其共同的动力是达到稳定的八电子壳层（有的二电子）的结构，由此得称为“八隅体”。

结构理论自十九世纪中叶到二十世纪初，半个多世纪中得到了不断地发展和深化。特别是到二十世纪初，已把结构理论引向原子间的结合力（即对化学键的认识上），把这个力归因于电子参与的静电引力。这种观点对当时的许多问题能够进行初步解释，但也发现有些问题不能解释或不好理解。例如电子转移、电子共用与电子不停地高速运动有矛盾；按八隅体概念， CO_3^{2-} 的结构式应为：

