

有机概念图

及其应用

魏斌 编译

● 轻工业出版社

有机概念图及其应用

魏 斌 编 译

轻工业出版社

有机概念图及其应用

魏斌 编译

轻工业出版社出版发行

(北京广安门南滨河路25号)

通县印刷厂印刷

787×1092毫米1/32 印张 $8\frac{16}{32}$ 字数: 185千字

1988年9月第一版第一次印刷

印数1—8000 定价: 3.60

统一书号: ISBN7-5019-0535-5/TQ·009

内容简介

本书根据甲田善生著的《有机概念图基础和应用》及日本乳液株式会社提供的内部资料结合笔者的工作编写的。

全书共分四章，主要叙述了有机概念图的基础知识及在各个行业方面的运用，并介绍了乳液的制备原理及实例。可供洗涤剂、表面活性剂、化妆品、食品、染料及印染、农药、医药、色谱分析等方面的科技人员、大专院校师生使用或参考。

前 言

随着科学技术的进步，有机化学制品已越来越多，目前已达几百万种，不仅应用在各个工业领域里，就是在我们的生活里也处处皆是，如我们穿着的合成纤维，用于各种纤维生产过程中的助剂、染料，我们日常使用的各种塑料制品、洗涤剂、化妆品、香料、调味剂、防腐剂、抗氧化剂、装饰品、涂料、药品等。这些化学制品给我们带来了不少的方便，而在另一方面也有身受其害的，如农药引起的中毒，液化石油气罐引起的火灾等等也是屡见不鲜的。因此对越来越多的化学制品不仅从事科研、生产、销售人员应掌握其性质，就是家庭妇女也应具有一定常识，这是科学进步对人类的要求，也是当代的特点。

对已有化学制品的认识和更有效地应用以及对新化学制品的开发，在当今技术猛进的情况下，必将会认识得更深刻，应用得更广泛，开发得更多，在这些过程中如能利用有机概念图，如同猛虎添翼，将会更加奏效。作者最近根据甲田善生著的《有机概念图——基础和应用》一书（1984年5月10日初版，第一次印刷，日本三共出版株式会社出版）和日本乳液株式会社提供的以有机概念图进行乳液配方设计的内部资料应用于表面活性剂的合成，乳液的制备，化妆品配方的改进，各种洗涤剂的调制等，受益不浅，并在北京、天津、河北、山东、安徽、江苏、湖北、西北等地作过介绍，反映比

较强烈，需要急切，讲义一印再印。1987年在《日用化学工业》上作为知识讲座，全年连续刊载了在日化行业方面的部分应用。为了更好的将这一方法介绍给有机化学工作者，作者根据上述的资料结合本人的学习和实验体会编写了《有机概念图及其应用》一书，由于有机化学涉及行业广，作者学识浅薄，经验不足，因而错误在所难免，谨姑置此，以待良言批谬，作为今后改进的依据。

在此对日本乳液株式会社今井孝文先生提供的资料表示感谢。

目 录

一、有机概念图的基础知识

(一)有机概念图	(5)
1. 有机化合物的组成	(6)
2. 有机化合物的有机性和无机性	(8)
3. 有机化合物O值和I值的确定	(14)
4. 有机化合物O值和I值计算例	(21)
(二)有机概念图的发展过程	(39)
参考文献	(53)

二、有机概念图的基础应用

(一)对有机化合物相的判断	(54)
(二)以闪点划分易燃危险品的等级	(56)
(三)有机化合物沸点的判断	(58)
(四)对有机化合物的预测	(59)
1. 已知有机化合物的性状预测其化学结构	(59)
2. 已知有机化合物的化学结构预测其性状	(63)
(五)有机概念图应用于有机化合物的相互溶解性	
1. 化学结构近似与相互溶解的关系	(64)
2. I/O值近似的化合物能互溶	(67)
(六)溶剂的选择	(72)
1. 溶剂的轻重	(73)

2. 溶剂对溶质的影响.....	(75)
3. 分离用溶剂的选择.....	(76)
4. 再结晶(精制)溶剂的选择.....	(79)
5. 混合溶剂的选择.....	(79)
参考文献.....	(92)

三、有机概念图在各个行业方面的应用

(一)在表面活性剂方面的应用.....	(93)
1. 有机概念图与表面活性剂的HLB.....	(93)
2. 有机概念图与表面活性剂的cmc.....	(104)
3. 在表面活性剂合成中的应用.....	(111)
(二)在化妆品方面的应用.....	(113)
1. 凝胶乳化法.....	(113)
2. 无机颜料的分散剂.....	(117)
(三)在食品化学及食品工业方面的应用.....	(120)
1. 三大营养源.....	(120)
2. 维生素.....	(124)
3. 防腐剂的选择.....	(125)
4. 食品添加剂.....	(126)
(四)在染料及染色方面的应用.....	(129)
1. 合成纤维用染料.....	(129)
2. 聚丙烯腈的染色.....	(131)
3. 聚丙烯纤维的染色.....	(136)
4. 分散染料在涤纶内的扩散.....	(140)
5. 纤维素纤维的溶剂染色.....	(141)
6. 盐浓度对涤纶染色的依赖性.....	(143)

7. 荧光增白染料的效果.....	(145)
(五)在农药方面的应用.....	(146)
1. 农药和表面活性剂.....	(146)
2. 农药在有机概念图上的分布和意义.....	(148)
3. 农药引起皮肤炎的起因物质.....	(149)
(六)在医药方面的应用.....	(150)
1. 化合物的麻醉性和杀菌力.....	(151)
2. 磺胺药.....	(153)
3. 三个生理作用圈.....	(153)
(七)在色谱分析方面的应用.....	(157)
1. 在纸色谱方面的应用.....	(157)
2. 在薄层色谱方面的应用.....	(161)
3. 在气相色谱方面的应用.....	(162)
参考文献.....	(165)

四、乳液的制备

(一)乳化剂的选择.....	(169)
1. 乳液的类型.....	(169)
2. SAA的选择依据.....	(174)
(二)乳化剂的用量.....	(176)
1. SAA用量的比例.....	(176)
2. SAA用量的计算.....	(179)
3. SAA用量的图解.....	(188)
(三)乳液的稳定.....	(197)
1. 乳液的加水加油稀释.....	(197)
2. 温度及SAA长短对乳液稳定性的影响.....	(199)

3. SAA纯度对乳液稳定性的影响.....	(208)
4. 乳液的转相分离.....	(211)
5. 乳液的粘稠度.....	(212)
(四)乳液设计的应用.....	(213)
1. 根据配方判断乳液的类型.....	(213)
2. 从产品的要求来设计乳液的配方.....	(221)
3. 感观判断乳液的类型.....	(225)
(五)乳液的制备例.....	(226)
1. B型乳液的制备例.....	(229)
2. A型乳液的制备例.....	(233)
3. 参考文献.....	(240)
附录: 表面活性剂及有关物质的O值、I值.....	(241)

一、有机概念图的基础知识

(一)有机概念图

有机概念图是将有机化合物的共价键结合部分,即非极性部分作为有机性,并根据含碳数多少区别有机性的程度大小,并用数值表示称为有机性值(以下简称O值)。有机化合物的静电结合部分,即极性部分作为无机性,并根据极性大小用数字表示的称为无极性值(以下简称I值)。有机性部分具有抵消无机性部分的作用,O值越大抵消无机性的作用就越大,如甲醇的活性之所以比乙醇强,就是因为两者的极性部分(羟基)虽相同,但非极性大小不同,乙醇比甲醇大,因此抵消极性的作用就大,所以乙醇的活性就比甲醇小,这一原则广泛应用在有机合成方面。

以O值为横座标,以I值为纵座标,再根据有机化合物的O值和I值找出该化合物在图上的位置,从所处的位置就可以知道该化合物的性质、利用途径以及与其他化合物的各种关系等,对新化学制品的合成可根据应具有的性能要求来推测它应具有O值和I值,这就可预测采用含碳若干的非极性部分再接上哪些极性基为好,这就是有机概念图的作用。

有人把有机概念图比作斧头或犁,其刃虽不锋利却能砍伐树木或耕耘,剃须刀片刃虽锋利但不能砍伐树木或耕耘。如同近代的精密分析仪器虽可测定有机化合物的微小差异,

但不能通过这些微小的差异来判断有机化合物的整体。有机概念图虽不像精密仪器那样能精确的区别有机化合物的局部差异，但从整体上却能掌握有机化合物的基本性质并加以有效地利用，有机概念图宜用于宏观，而不宜用于微观。

有关有机概念图的知识在50多年前就开始出现，尽管当时还不系统和完整，却是今日有机概念图的基础，经过50多年的研究和反复的修正，已日趋完善，尽管目前还有尚需研究解决的问题，但已足以为我们利用有机概念图来了解、应用和合成有机化合物提供了方便的条件。

1. 有机化合物的组成

组成有机化合物的元素并不多，如烃类，由碳、氢组成；醇、糖、酚、酸、醛、酮、醚、酯等，由碳、氢、氧组成；胺、吡咯、咪唑、吡唑、吡啶、吡嗪、嘧啶、吲哚、喹啉等，由碳、氢、氮组成；酰胺、吗啉、氨基酸等，由碳、氢、氧、氮组成；酰卤由碳、氢、氧、卤素组成等，但有机化合物的品种却不少，数以百万计。在这些有机化合物中原子的连接方式大体可分为以共价键结合的和离子键结合的两类，如链烷中的碳氢原子是以共价键结合的，即结合的两个原子各自供出一个价电子结合起来的，所以它的偶极矩为零，为非极性物质，如汽油、煤油、柴油、石蜡(液、固体)等就属于这类物质。

由于没有极性基，所以它们是亲油(憎水)的。另一些有机化合物是由非极性部分和以离子键结合的极性部分组成的，这类化合物即有非极性部分的憎水性能又有极性部分的亲水性能，如甲醇是由甲基(CH_3-)和羟基($-\text{OH}$)组成的。甲基是一个碳原子与三个氢原子以共价键结合的非极性部分，而羟基是由离子键结合的极性部分，由于极性部分的亲水

能力大于非极性部分的亲油能力，所以甲醇能溶于水，反之，极性部分的亲水能力小于非极性部分的亲油能力就不溶于水，而溶于油，如大于 C_6 的脂肪醇。同样，不同含碳数的脂肪酸是由非极性部分的不同含碳数的烷基(或烯基)和极性部分的羧酸基($-COOH$)组成的。其他的醛类、酮类、胺类等均如此，因此所有的有机化合物可看成烃类和烃类导入某种元素(即某种元素取代了烃链上的氢原子)或导入某种官能团(即某种官能团取代了烃链上的氢原子)的化合物。烃类有烷烃(链烷烃、异构烷烃、环烷烃)、烯烃、炔烃、芳烃、桥烃、螺烃、联环烃、轮烃等。如卤代烷就是烷烃上导入了卤素，也可以说是烷烃上的氢原子被卤素取代($RH \rightarrow RX$)、也可以是烯烃上加成卤化氢($RCH=CH_2 + HX \rightarrow RCH_2CH_2X$)，同样，饱和脂肪醇可以看成烷烃上导入羟基官能团，即羟基取代烷烃上的氢原子($RH \rightarrow ROH$)，如羟基取代链端碳原子上的氢原子则为伯醇，取代非链端碳原子上的氢原子就是仲醇，取代叔碳原子上的氢原子就生成叔醇。烷烃上的氢原子被巯基($-SH$)取代就是硫醇($RH \rightarrow RSH$)。苯环上的氢原子被羟基取代就生成苯酚($\text{C}_6\text{H}_5\text{H} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)，而巯基取代苯核上的氢原子就成为硫酚($\text{C}_6\text{H}_5\text{H} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$)。脂肪酸可以看成烃链末端碳原子上的三个氢原子其中两个氢原子被一个氧原子取代，一个氢原子被羟基取代($R-CH_2$ 。

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \rightarrow \text{RC} - \text{OH} \end{array}$$

的产物，脂肪酸羧基中的羟基被卤素取代

$$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ || \qquad \qquad \quad || \\ \text{RC} - \text{OH} \longrightarrow \text{RC} - \text{X} \end{array}$$

则为酰卤($\text{RC} - \text{OH} \rightarrow \text{RC} - \text{X}$)，被氨基取代则为酰胺

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{RC} - \text{OH} \longrightarrow \text{RC} \text{NH}_2) \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{RCH}_3 \longrightarrow \text{RCN}) \end{array}$$
 烷烃末端碳原子上的氢原子被氨基取代就是脂肪(伯)胺($\text{RH} \rightarrow \text{RNH}_2$)，脂肪腈可以看成是烷烃末端碳原子上的三个氢原子被一个氮原子取代($\text{RCH}_3 \rightarrow \text{RCN}$)等等。总之烃类导入某些元素或官能团就具有极性，因此有机化合物可以分为完全由共价键结合的非极性部分组成的和既有非极性部分又有极性部分组成的两大类。

2. 有机化合物的有机性和无机性

上述的脂肪醇、脂肪酸、脂肪胺、脂肪腈等可以看成从烷烃衍生出来的，不同含碳数的烷烃又可以看成从甲烷衍生出来的，如乙烷可以看成甲烷上的一个氢原子被甲基取代($\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3$)，而丙烷也可以看成甲烷上的一个氢原子被乙基取代($\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{CH}_3$)或乙烷上的一个氢原子被甲基取代($\text{CH}_3\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$)，其他不同含碳数的烷烃也可以此类推。这样所有的有机化合物又可以说是从甲烷衍生出来的。

不同含碳数的同族化合物，如不同含碳数的烷烃、脂肪醇、脂肪胺、脂肪酸等，它们的物理常数是有规律变化的。兹将不同含碳数的酸、醇、醛、醚和烷烃的沸点绘入图1，醇、醛、和烷烃的折光指数绘入图2，而烷烃导入同族的不同元素时其物理常数的变化也同样是有规律的，兹将不同含碳数的卤代烷沸点绘入图3。从图1、图2可以看出沸点和折光指数随含碳数的增加而增高，烷烃、醇、酸、醛、醚尽管它们的含碳数相同，但由于极性基不同，所以沸点也各异，彼此之间几乎成平行的增加。不同卤代烷的沸点从图3

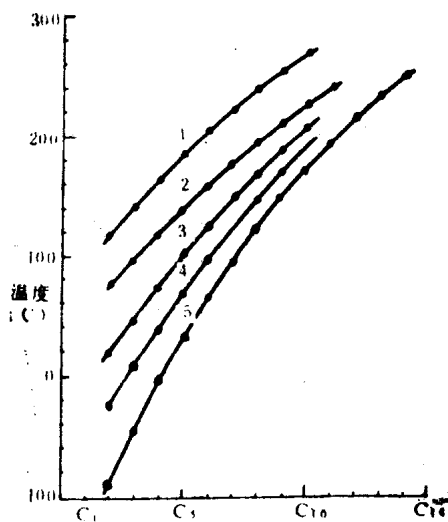


图1 烷烃、酸、醇、醛、醚沸点

1—羧酸 2—醇 3—醛 4—醚 5—烷烃

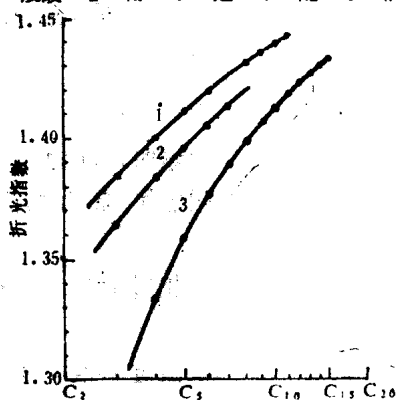


图2 醇、醛、烷烃折光指数

1—醇 2—醛 3—烷烃

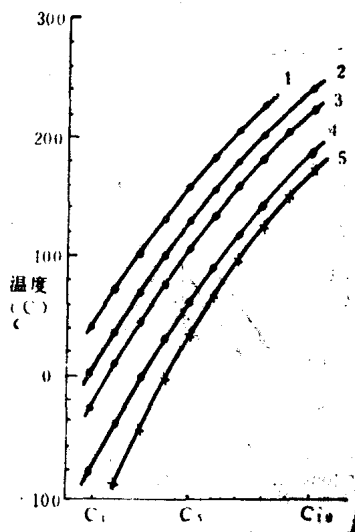


图3 卤代烷沸点

1—碘代烷 2—溴代烷 3—氯代烷 4—氟代烷 5—烷烃

可以看出，尽管含碳数相同而沸点按氟、氯、溴、碘的顺序增加，不同含碳数的卤代烷沸点彼此间也是成平行的增加。同一烷烃导入不同数量的同种元素时，其物理常数也是有规律的变化，兹将一、二、三、四氟甲烷的物理常数列入表1。

从表1可看出沸点、熔点、相对密度、折光指数均随含氟量的增加而增加。

有机化合物的各种性能不但决定于组成该有机化合物的元素种类和数量，而且结合状态的影响也起着重要作用。正如前述的以共价键结合的，偶极矩为零的化合物，它们没有

表1

氯甲烷的物理常数

	一氯甲烷	二氯甲烷	三氯甲烷	四氯甲烷
沸点(°C)(760mmHg)	-23.73	39.75	61.15	76.75
熔点(°C)	-97.7	-95.14	-63.55	-22.95
相对密度(20°/4 °C)	0.926	1.326	1.4800	1.5947
折光指数(-23.7°C)	1.3712	1.4244	1.4467	1.4604

极性基团，而靠静电结合的价电子或大或小的偏离成为非对称的，两原子或带阴电荷，或带阳电荷，所以出现偶极是其特征。一方的原子将其价电子全部转让给对方原子时就是真离子键，这就显出大的偶极矩。但在实际上并非都是纯的共价键和离子键，如认为是以离子键结合的氯化钠(NaCl)，多少还有点共价键，而认为单纯是共价键结合的甲烷仍有小部分键为静电性的。一般将两原子A、B间的正常键的波动函数为 Ψ_{A-B} ，两原子A、B间完全共价键函数为 $\Psi_{A:B}$ ，两原子A、B间完全离子键函数为 $\Psi_{A^+B^-}$ 时， Ψ_{A-B} 可近似的表示为 $\Psi_{A-B} = m\Psi_{A:B} - n\Psi_{A^+B^-} \dots\dots (1.1)$ 式中系数m、n的大小决定两原子的结合形式，如以正构烷烃为例，各原子间的结合形式以式(1.1)右边第1项($\Psi_{A:B}$)的共价键起绝对作用。与此相反，其他的有机化合物由于导入了取代基或有变态部分(如不饱和键，环化)或多或少增加了式(1.1)右边的第2项($\Psi_{A^+B^-}$)离子键，因此这种化合物一般具有极性。烷烃几乎完全是无极性的，但烷烃上的氢被取代时，烷基(烷烃的残基)就有减弱取代基的功能，如烷烃上的氢原子被羟基取代生成的脂肪醇，而烷基有减弱羟基的功能，烷基链越长减弱羟基功能的作用就越大，由于羟基功能