

有机化学

上册

(第一分册)

華東化工學院 編
有機化學教研組

——1959.9. 上海——

目 錄

(上册——第一分册)

第一章 緒 論

(一)有机化学的研究对象及其发展簡史···	1
(二)有机化合物的特性·····	2
(三)有机化学在国民經济中的重要性·····	3
(四)我国有机化学的成就与現狀·····	3
(五)有机化合物的重要来源·····	4
一、由动植物农产品获得	
二、由煤及其产品中获得	
三、由石油获得	
四、由天然气获得	
(六)有机化合物的一般研究方法·····	5
一、有机化合物的精制	
二、元素定性分析	
(1)碳和氫的鉴定	
(2)氮、硫、鹵元素的鉴定	
三、元素定量分析	
(1)碳、氫的定量	

(2)氮的定量	
四、实验式和分子式的确定	
(七)有机化合物的結構理論·····	8
一、布特列洛夫化学結構理論·····	8
二、有机化合物中鍵的本性·····	11
(1)化学鍵的分类	
1. 离子鍵	
2. 共价鍵	
3. 配价鍵	
(2)碳原子的結構与电子云的概念	
(3)共价單鍵的近代电子概念	
(4)杂化电子的形成	
三、碳化合物的立体概念·····	14
(八)有机化合物的分类·····	15

第二章 烷 烴

(一)概念·····	16
定义, 基的概念, 同分异构現象, 通式与同系列	
烷烴的命名法	
(1)习惯命名法	
(2)衍生物命名法	
(3)系統命名法	
(二)制法·····	20
一、由自然界产物中分离提取	
二、由不饱和烴加氫制备	

三、鹵烷与金屬鈉的作用——伍尔茲(Wurtz)合成法	
四、由羧酸鈉鹽去羧制备	
(三)物理性質·····	21
状态、沸点、熔点、比重、溶解度	
(四)化学性質·····	22
一、取代反应	
(1)鹵化反应 (自由基反应的	

- 概念)
(2) 硝化反应
(3) 磺化反应

- 二、氧化反应
三、烷烃的热裂
(五) 个别代表物——甲烷.....24

第三章 天然气与石油

- (一) 天然气.....25
一、天然气的成份及产地的分布
二、天然气的综合利用
(二) 石油.....27
一、石油的组成和分类
二、石油的分馏

- 三、辛烷值与抗震剂
四、石油的裂化
五、石油气的综合利用
六、合成石油(人造石油)
七、中国的石油工业

第四章 烯 烃

- (一) 烯烃的通式、同分异构和命名法.....33
(二) 双键的近代电子概念.....33
(三) 制法.....35
一、由饱和烃热裂制备
二、由醇制备
三、由卤烷制备
 (1) 由卤烷去卤化氢
 (2) 由邻-二卤烷卤素
(四) 物理性质.....36
(五) 化学性质.....37
一、加成反应
 (1) 加氢

- (2) 加卤素
(3) 加卤化氢
(4) 加次氯酸
(5) 加硫酸
二、氧化反应
三、臭氧化反应
四、聚合反应
(六) 个别代表物.....42
一、乙烯
二、丙烯
三、丁烯

第五章 二 烯 烃

- (一) 概念.....44
(二) 具有共轭双键的二烯烃.....44
一、制法.....44
 (1) 丁二烯-[1,3]的制法
 1. 由丁烷或丁烯脱氢制备
 2. 由乙醇制备
 3. 由乙炔制备

- (2) 2-甲基丁二烯-[1,3]
 的制法
二、性质.....45
 (1) 加成反应
 (2) 聚合反应
三、共轭双键的电子理论.....46
(三) 橡胶.....47

一、天然橡胶.....	47
(1)来源	
(2)天然橡胶的结构	
(3)生橡胶的处理	
二、合成橡胶.....	49

(1)丁钠橡胶	
(2)丁苯橡胶	
(3)丁腈橡胶	
(4)氯丁橡胶	
(5)赛可橡胶	

第六章 炔 烃

(一)结构和命名.....	51
(二)叁键的近代电子概念.....	51
(三)制法.....	52
一、从二元卤烷制备	
二、从乙炔的烷基化制备	
(四)物理性质.....	52
(五)化学性质.....	53
一、加成反应	
(1)加卤素	
(2)加卤化氢	

(3)加氢	
(4)加水——库切洛夫反应	
二、取代反应——生成金属衍生物	
三、氧化反应	
四、聚合反应	
(六)乙炔.....	56
一、性质	
二、制法	
三、用途	

第七章 烃的卤素衍生物

(一)饱和烃的卤素衍生物.....	59
一、卤烷的同分异构和命名法.....	59
二、制法.....	59
(1)烷烃的直接卤化	
(2)由烯烃制备	
(3)由醇制备	
(4)由醛、酮制备二元卤烷	
三、物理性质.....	61
四、化学性质.....	62
(1)取代反应	
1. 水介作用	
2. 与氨作用	
3. 与氰化钠作用	
4. 与醇钠作用	
5. 与羧酸盐作用	

(2)还原反应	
(3)去HX反应	
(4)与金属作用	
五、个别代表物.....	66
(1)氯甲烷	
(2)1,2-二氯乙烷	
(3)卤仿	
(4)四氯化碳	
(二)不饱和烃的卤素衍生物.....	67
一、分类	
二、双键位置对卤原子活泼性的影响	
三、个别代表物	
(1)氯乙烯	
(2)2-氯丁二烯-[1,3]	
(三)氟化物.....	69

第一章 緒 論

(一) 有机化学的研究对象及其发展簡史

“化学是研究种种物質因数量, 成份改变而发生質变的科学。”^[註] 有机化学是化学中的一个部門, 它所研究的对象是“有机物質。”

“有机”这一名詞的由来及其涵义是随着人类对物質世界的認識的不断提高而有其发展过程的, 我們要深刻地了解它, 可以从有机化学这門科学的历史发展来加以認識。

远在古代的时候, 人們为了生活上的需要, 从和自然的斗争中, 从生产劳动的实践中, 很早就利用許多天然产物。例如: 用米酿酒、制醋, 用茜草根来染色, 用各种香精油来做香料和保存尸体等等。当时的人們虽然是已經接触到了許多化学現象, 但是对那些化学現象的真实意义并不了解, 而且常常赋予神秘迷信的色彩。

十七世紀后半期法国化学家勒穆 (N. Lemery 1675) 把自然界的物質按照它們的来源分为三大类: 矿物物質, 动物物質和植物物質。后来又发现有些物質在动、植物中都能存在, 而且从生物界得来的动植物物質, 与从非生物界得来的物質的化学性質迥然不同。因此, 就把动物物質和植物物質合并称为“有机物質”。而由非生物所得的物質, 称为无机物質。

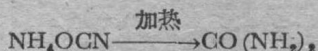
十八世紀后半期, 瑞典化学家席勒 (C. W. Scheele 1769—85 年工作) 从檸檬中分离出檸檬酸, 从苹果中分离出苹果酸, 从五倍子中分离出五倍子酸, 并从酸模中分离出草酸。法国化学家拉瓦西 (A. L. Lavoisier 1743—94) 將許多动植物物質进行了分析, 根据分析实验的結果, 証明植物物質的成份, 几乎都是由碳、氢、氧三元素所組成, 而动物物質除含有这三种元素外, 并常含有氮、磷及硫。当时許多化学家都認為有机物質都是由少数的元素所組成, 与无机物質不同, 这似乎是有机物質的神秘特征之一。

十九世紀初期 (1807 年), 貝齐里斯 (J. J. Berzelius 1779—1848) 首先提出“有机化学”这个名詞, 并錯誤地提出“生命力”学說。他認為有机化学是: “动植物的或在生命力影响下所生成的物質的化学”。有机物質不可能用人工来合成, 只有从生物才能制造出有机物質, 因为生物具有一种特殊的“生命力”, 而“生命力”則是一种无法研究不可思議的东西。当时这种唯心的、不可知論的生命力学說, 流行一时, 推卸了当时化学家不能制出有机物質的責任, 解除了化学家的武裝, 把有机物質与无机物質对立起来, 使有机化学与无机化学之間形成了一条不可逾越的鴻溝, 長期的阻碍了有机化学这門科学的发展。

但是, 历史証明, 阻碍科学发展和生产力发展的反动唯心学說总是会被新的进步的思想所战胜的。生命力学說当然也不能例外。1824 年, 德国化学家武勒 (F. wöhler, 1800—1882) 在实验室内首先用无机物質氰和水加热合成了草酸。草酸是存在于植物体内的有机物質。但是这一发现, 当时并未引起注意。

1828 年, 武勒用无机物質氰酸銨又合成了尿素。

[註] 恩格斯語 馬恩全集 14 卷 528 頁。



他非常自豪地写信告诉他的老师贝齐里斯说：“我能够制造尿素，既不需要肾脏，也不需要任何其他生物有机体……”。照理尿素的合成足以有力的推翻生命力学说了，但是当时的唯心论者为生命力学说提出了许多诡辩，因此还没有能够推翻这一唯心的生命力学说。

虽然如此，但是这一成就却启发了当时的许多化学家纷纷地努力由元素出发去合成许多已知的有机化合物。例如：

1848年柯尔贝(H. Kolbe, 1818—1884)由元素合成了醋酸。1855年纳汤逊(Я. Натансон)从一氧化碳和氯合成了光气，再由光气和氨合成了尿素。

1860年贝泰罗(E. Berthelot, 1827—1907)合成了许多更复杂的有机物质，其中包括脂肪。

1861年俄国伟大的化学家布特列洛夫(А. М. Бутлеров 1828—1886)合成了糖类物质。这一系列物质的合成，彻底的粉碎了生命力学说，给唯心论者以致命的打击。使人们清楚地知道，在无机物质与有机物质之间并没有明显的界限，研究无机物质时所用的化学定律，同样地也适用于有机物质。有机物质的合成并不需要什么“生命力”，只要善于创造可使合成实现的条件。

“生命力”学说破产之后，这才使有机化学的研究与发展有了正确的方向，唯物主义的观点在有机化学中得到了辉煌的胜利。

根据对所有有机化合物的分析结果，知道在所有的有机化合物中都含有“碳”这一元素。因此有机化学是“碳化合物的化学”。有机化学这个名词，在解除了它的形而上学的内容以后，仍保留至今，但它已具有现代新的涵义。不过，一部份简单的碳化合物，例如：一氧化碳，二氧化碳，碳酸盐，氰化物，氰酸盐等，由于它们的性质与无机化合物相似，故通常仍放在无机化学中讨论。

更进一步的研究，知道绝大部分的有机物质除了含有碳之外，都含有氢，可以看作是由一类最简单的有机化合物——碳氢化合物变化(或称“衍生”)而来。因此，更正确的有机化学的定义是碳氢化合物及其衍生物的化学。

(二) 有机化合物的特性

有机化合物与无机化合物虽都服从统一的化学规律，两者之间没有明显的界限，但是这两类化合物无论在数量上或性质上还是存在着一定程度的差别。有机化合物多具有与一般无机化合物不同的下列特征。

一、有机化合物的数量众多，种类繁多。有机化合物的数量日益增加非常迅速。目前已经知道的有机化合物约在百万种以上，而无机化合物的数量总共不过五万种左右。其原因：

(1) 碳原子与碳原子能相互结合成为链状或环状，也可以单键、双键或叁键相连接，因此所形成的碳化合物就多种多样，数目很多。

(2) 同分异构。同一个分子式的碳化合物，由于分子的结构不同，而形成许多性质不同的化合物。这种分子式相同而结构不同的现象，称为同分异构现象。同分异构现象在有机化合物中普遍存在，而在无机化合物中这种现象却很少。

二、有机化合物性质上的特点。大多数有机化合物都具有下列特性：

(1) 对热不稳定，易燃烧。有机化合物通常加热至 200—300° 就易被分解，也容易引起燃烧，燃烧时生成二氧化碳和水。我们常常利用这个性质来进行元素分析。

(2) 熔点和沸点較低。簡單的有机化合物的熔点、沸点都比較低；且不能耐受較高温度，往往在 $400-500^{\circ}$ 以上便分解成为簡單的化合物。而无机鹽类的熔点、沸点則都較高。

(3) 难溶于水。有机化合物一般都是非极性分子，因此較难溶解于水，而易溶于有机溶剂（如醇、醚等）。

(4) 反应緩慢且常有副反应。大多数无机化合物都能电离成离子，反应于瞬息間完成，副反应較少。而大部份有机化合物則不能电离成离子，反应速度緩慢，并常伴有副反应发生，以致产量較低。

上面这些有机化合物的特性虽不同于无机化合物，但只是相对的而非絕对的。有机化合物之所以具有这些特性，是与組成有机化合物的碳原子的性質有关。因此研究碳化合物的方法与研究无机物的方法不同，把有机化学另辟为一門独立科学是有其积极意义而且是完全必要的。

(三) 有机化学在国民經济中的重要性

有机化学是許多重要工业的基础。它在国民經济中和国防上的作用日益重要。它对工业、农业、保健事业和丰富人民物質与文化生活各方面都有着重大的意义。例如燃料、塑料、合成橡胶、合成纖維、染料、杀虫藥剂、藥物、炸藥、食品等等工业都有賴于有机化学的成就和发展。对于加速我国社会主义工业化的建設更具有极大的意义。例如：將煤适当的干餾，可以得到品質优良的焦炭、煤焦油和煤气。焦炭是冶金工业——煉鋼不可缺少的原料。煤焦油中所含有的許多成份又是制造染料、炸藥、橡胶、塑料、藥物及其他产品所必需的原料。而煤气又是工业生产中和日常生活中有价值的燃料。这样，有机化学工业就和燃料工业及別种基本工业密切的連系在一起。又如火箭燃料和高温塑料的制造就为人类不久將來进入宇宙空間創造了条件。杀虫藥剂及植物激素的制造就使得棉、粮的增产获得了有力的保証。这样，有机化学工业就促进了农业的发展与农业紧密地連系在一起了。而冶金工业的发展和农业的丰产又为有机工业提供了优良的机器設備和丰富的原料，反过来促进了有机化学工业的发展，并进一步对有机化学提出了新的要求，使它更快的达到更高的水平。而且有机工业的建立和发展，还可弥补天然产物的不足，利用合成的方法可层出不穷地創造出自然界所从来沒有的具有特殊性能的各式各样的新产品，大大地提高了社会的生产率，不断地滿足人类日益增長的需要。例如：不碎的有机玻璃、尼龙織物、人造皮革、治疗疾病的抗菌素等等都是大家所熟悉的。仅仅这些例子也就足够說明有机化学在国民經济中有着何等重大的意义了。而且由于有机合成化学的成就，丰富和发展了有机化学的理論知識和規律，这些知識和規律又反轉来指导有机合成化学的发展。現在有机化学已向合成更高級更复杂的“蛋白質”发展了。蛋白質是一切生命的基础，也就是說人类將要揭发一切生命現象之謎了。在今天無論就理論方面以及实用方面來說有机化学的方向是有机合成的方向。

(四) 我国有机化学的成就与現狀

我們国家不但是有着悠久的历史，而且有着丰富多采、光輝燦爛的文化。几千年来，我国劳动人民从生产劳动的實踐中就积累下来无数的宝貴經驗和科学知識，推动了社会的发展和对人类作出了不可磨滅的偉大的貢獻。就有机方面來說，我国的医藥发展最早，相傳远在四千多年前（公元前 2700 年左右）神农氏嚐百草，一日而七十毒（見淮南子），为創用植物藥治病的鼻祖。

虞夏时代(公元前 2255—1818)已知酿酒。周朝时(公元前1122—247)天然染料的利用已极盛行,并设有专官管理。后汉和帝时(105年)蔡伦发明破布、树皮造纸,书写称便,其后并传入到东西欧各国,促进了世界文化的传播和发展。据考证,后汉名医张机、华佗假托神农之名辑录编述“神农本草经”共收载天然药物 365 种,其中大部份均为有机物质,为我国第一部记载药物的书。明代时,我国伟大的药物学家李时珍(1518—1593)著有“本草纲目”共 52 卷,收载药物 1892 种,为全世界研究天然药物的空前巨著,许多国家已将其翻译。最近几十年来,我国在有机化学的研究方面,也取得了一定的成就。而且某些项目,例如生物碱、抗菌素、活性染料等方面,不仅在国内,即在国际上亦具有相当重要的地位。

但由于我国过去长期处于帝国主义、封建主义和官僚资本主义的重重压迫下,科学事业受尽了摧残,不可能得到更大的发展。

新中国成立后,人民掌握了政权,在党的正确领导下,在社会主义建设总路线的光辉照耀下,我国的科学技术,随着大规模经济建设的开展,在解放后的短短十年中,已蓬勃地发展起来了。有机化学正如其他许多科学一样,也获得了无限发展的条件而一日千里。有机化学的研究,在数量上和质上也都有了很大的提高。从 1949 到 1957 的八年当中,我国化学工业增长了十九倍;在第一个五年计划期间(1953~1957)。全国工农业总产值 1957 年比 1952 年增长 68%,其中工业总产值 1957 年比 1952 年增长 141%。化学工业的总产值每年平均增长 30% 以上。这样飞速发展的速度,是一切资本主义国家所望尘莫及的,显示了社会主义制度比资本主义制度无比的优越性。更“由于第一个五年计划的完成和超额完成,我国已经建立了社会主义工业化的初步基础。第二个五年计划的第一年,即一九五八年,出现了一个我国历史上前所未有的国民经济的大跃进。”全国工农业总产值 1958 年比 1957 年增长 48%,其中工业总产值比 1957 年增长 66%;农业总产值比 1957 年增长 25%。许多工农业产品的产量,在 1958 年一年增加的数量超过了一九五七年比一九五二年增加的数量。例如煤产量我国 1958 年为 2.7 亿吨而英国同年只有二亿二千万吨左右,已经落在我国的后边了。不少的科学研究成果,例如用糠醛合成尼龙 66;活性染料的合成和结构的测定;聚氯乙烯,聚甲基丙烯酸甲酯有机玻璃的投入生产;尚无文献记载的新型的烯类单体及其聚合物(含锡聚合物及含氟有机玻璃)的合成等等,各种例子,不胜枚举。某些项目已达到或超过了国际水平。各门学科的研究所,各种类型的高等学校已在全国各处林立。虽然如此,有机化学工业的发展,还不能满足客观形势的要求。不过我们相信在优越的社会主义制度下和我国无限丰富的各种原料资源的条件下,有机化学必然会配合社会主义建设的需要而有飞跃的发展,更好地为社会主义的新政治新经济基础服务,在不久的将来,一定能够赶上世界水平,并满足广大人民的需要,这不但是我们的奋斗目标,也是我们的光荣任务。

(五) 有机化合物的重要来源

一、由动植物农产品获得 生物是有机化合物的一大来源,尤以植物为最重要。植物能通过光合作用制造出各种复杂的有机化合物。例如:碳水化合物、有机酸、香精油、油脂、蛋白质、橡胶、生物硷等等,都广泛地存在于植物界中。从动物中也可获得各色各样的有机物质,例如油脂、蛋白质、激素等等。近年来,人们并从微生物中提取出各种抗菌素(青霉素、链霉素、金霉素等),用来医疗许多疾病。虽然自从推翻了生命力学说以后,几乎全部有机物质都可以由合成获得,但是

像我国土地这样辽阔的国家,从天然来源取得许多有机物质也还是有其一定的经济价值的。

二、由煤及其产品中获得 煤是有机化合物的一大重要来源。干馏煤所得到的煤焦油中,含有许多碳氢化合物(苯、甲苯、萘等)和酚类(苯酚,甲苯酚等),这些有机物质是用来制造染料、炸藥、藥物、塑料等等的原料。

三、由石油获得 石油也是有机化合物的一大重要来源。石油是许多碳氢化合物的混合物。从石油的加工可以制出各种有机工业的基本原料。例如,由石油热裂所得的气体(乙烯、丙烯、丁烯等),可以用来制造乙醇、丙酮、橡膠、塑料等等。

四、由天然气获得 天然气也是有机化合物的一大重要来源。我国各地天然气的蕴藏量很大,它是低级的碳氢化合物的混合物,其中主要成份是甲烷,可用作制造乙炔、甲醇、甲醛、丙酮等等有机化合物的原料。

由于有机合成工业的迅速发展,除了利用上列所述的原料来制造各种有机化合物以外,馬克思在他所著的資本論中早已告訴过我們:“生产过程与消费过程上的排泄物,会返还到再生产过程的循环”中,目前工业上的发展,正如馬克思所說的那样,原料的综合利用,已变得越来越重要了。

(六) 有机化合物的一般研究方法

一、有机化合物的精制 在进行研究任何一个有机化合物之前,首先必須將它精制,以除去其中各种杂质。精制的方法很多,詳載于有机化学实验書中。最常用的是結晶法和蒸餾法。結晶法是精制固体有机化合物时所采用的方法,这个方法的原理是根据混合物中各成分在溶剂中的溶解度不同,用重結晶法而使它們相互分离。

蒸餾法是精制液体有机化合物时所采用的方法,这个方法的原理是利用混合物中各成份的沸点不同,藉蒸餾而使它們相互分离。

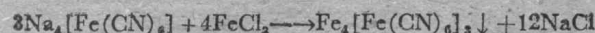
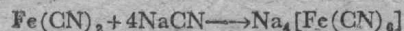
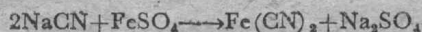
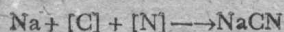
二、元素定性分析 前面已曾說过,在有机物质中除了含有碳以外,最常含有的元素是氢、氧、氮、硫、和卤素。它們的鑑定方法簡要介紹如下:

(1) 碳和氢的鑑定 將精制过的有机样品与氧化銅混合后置于試管中加热,如試管壁上有水滴生成,即表示有氢存在。如加热时所发生的气体能使氢氧化鈣溶液发生白色沉淀,即表示有二氧化碳气体发生,亦即証明样品中有碳存在。

(2) 氮、硫、卤元素的鑑定 將样品与金屬鈉共热熔融,使有机物变成为无机物,即使氮、硫、卤素轉变为 CN^- 、 SO_4^{2-} 、 X^- 后,再照无机方法分析。

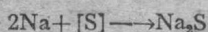
將上面熔融物溶解于水,过滤后所得的溶液,作如下鑑定。

1. 氮的定性 取上述濾液少許加入硫酸亞鉄及氯化鉄溶液,加热冷却后,用稀硫酸酸化,如有藍色沉淀发生,則表示有氮存在。

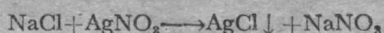
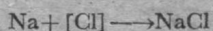


2. 硫的定性 將碱熔后濾液少許加以酸化,如有 H_2S 气体发生而使醋酸鉛試紙变黑,

或将滤液用醋酸酸化后,滴加醋酸铅溶液数滴,如有黑色沉淀发生,即表示有硫存在。



3. 卤素的定性 样品与钠共熔,则样品中的卤原子与钠化合而生成卤化钠。如于碱熔后的滤液中加入硝酸银试液有白色沉淀发生,即表示有卤素存在。



氧的定性鉴定,现在还没有比较简便的定性反应。一般不作元素测定,而根据元素定量分析的数据来判断它是否存在。

三、元素定量分析 通常测定的是碳、氢、氮三元素,这里简单的介绍其测定方法如下:

(1) 碳、氢的定量 用燃烧分析法以测定有机化合物燃烧后所生成的水和二氧化碳。生成的水用无水氯化钙吸收,由吸收前后的重量差来计算水的重量。再由此计算出其中氢元素的含量。

燃烧后所生成的二氧化碳则用钠石灰吸收,由吸收前后的重量差来计算二氧化碳的重量。再由此计算出其中碳元素的含量。(见图 1—1 及图 1—2)。

由定量分析的结果测出碳、氢两元素的百分组成总和是 100%,则知该化合物仅由碳、氢所组成,而不含有氧、硫、卤素等元素。如已知化合物中不含其他元素(例如硫、卤素等),而百分组成的总和小于 100,则由 100 减去碳和氢的百分组成的总和所得之数,即为氧的百分组成。

(2) 氮的定量 氮的定量一般采用杜马(A. Dumas, 1800—1884)的方法。这方法所根据的事实,即含氮有机试样与氧化铜共烧时,可完全分解成二氧化碳,水及氮气(或其氧化物)。若将燃烧后的气态生成物随着 CO_2 气流通过灼热的铜丝卷,使氮的氧化物还原成为游离的氮。把这混合气体通入貯有氢氧化钾溶液的装置,使二氧化碳和水被氢氧化钾吸收,而氮气自液面逸出进入氮量计,由所测得的氮气体积,即可算出试样中氮的含量。(见图 1—3 及图 1—4)

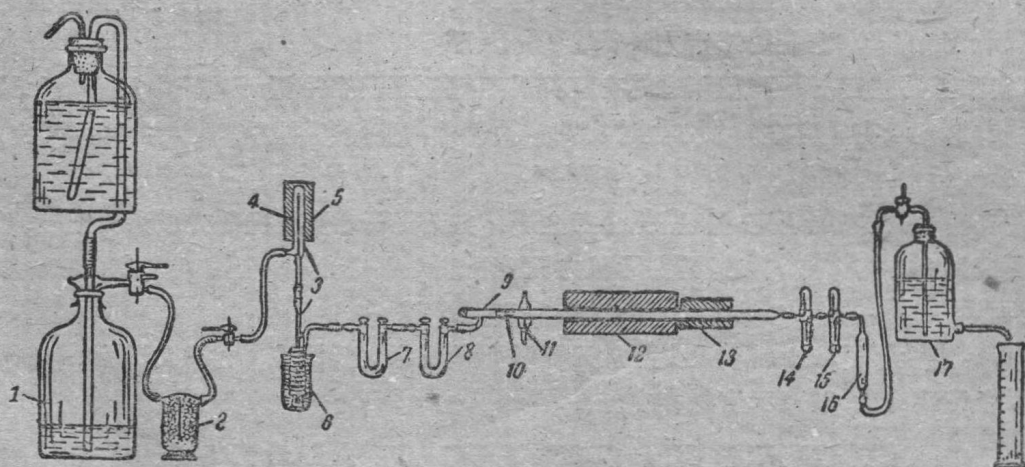


图 1—1 碳氢微量分析装置的略图

1. 气量计; 2. 干燥瓶; 3. 氧气的净化器; 氧气中所含的有机杂质被管 4 中所装的氧化铜氧化; 管 4 用电磁 5 加热; 氧气通过螺旋管 6 时冷却, 并且在 U—形管 7 和 8 中除去 CO_2 和 H_2O ; 9. 燃烧管; 10. 装燃烧物质的小杯; 11. 煤气灯; 12, 13. 电炉; 14, 15. 水和二氧化碳的吸收器; 16. 末管; 17. 吸气瓶(当水从其中流出时, 把氧气由气量计中引到分析系统中来)。

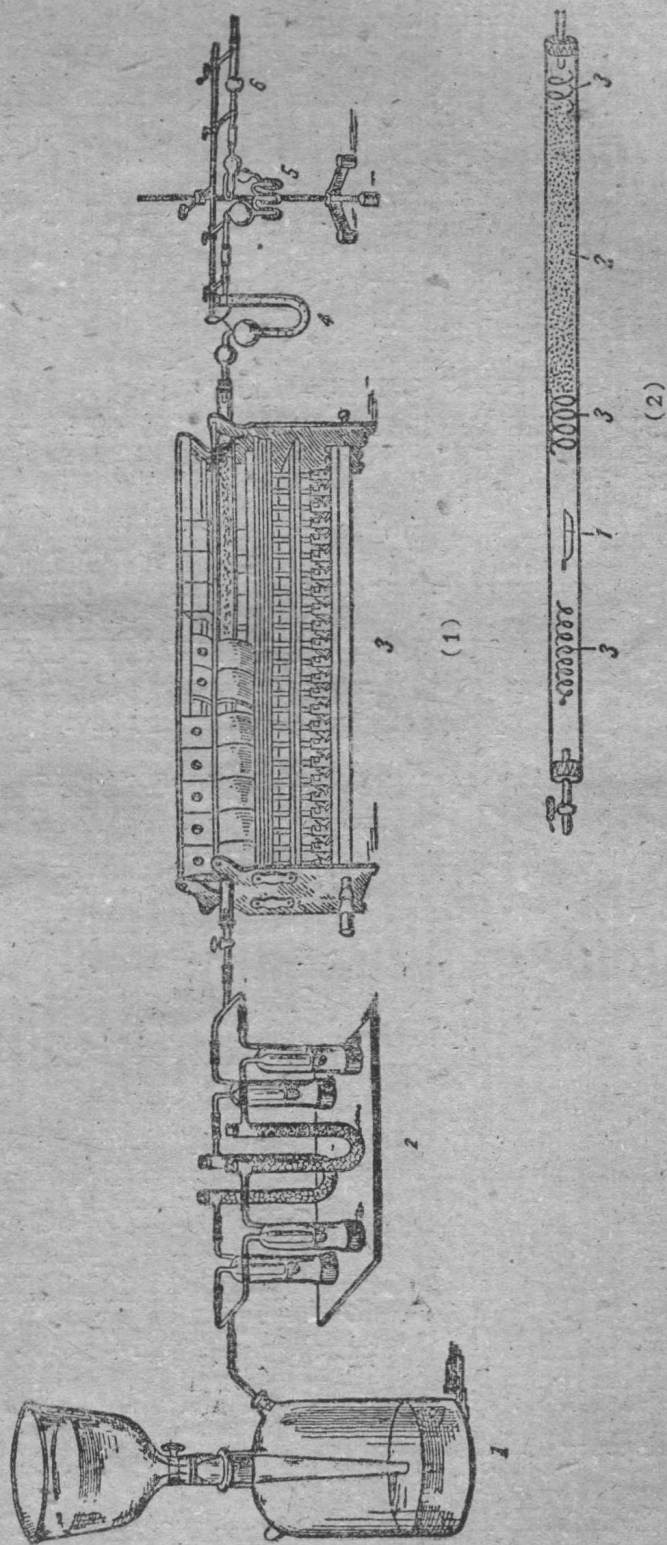


图 1—2 李比晋法碳和氢的定量分析装置 (1) 和燃烧管的装填法 (2)

说明: (1) 1. 貯气器 2. 淨化系統 3. 煤氣爐或電爐 4. 氯化鈣管 5. 鉀碱球管 6. 碱石灰管
(2) 1. 小瓷舟 2. 粒狀氧化銅 3. 銅絲網

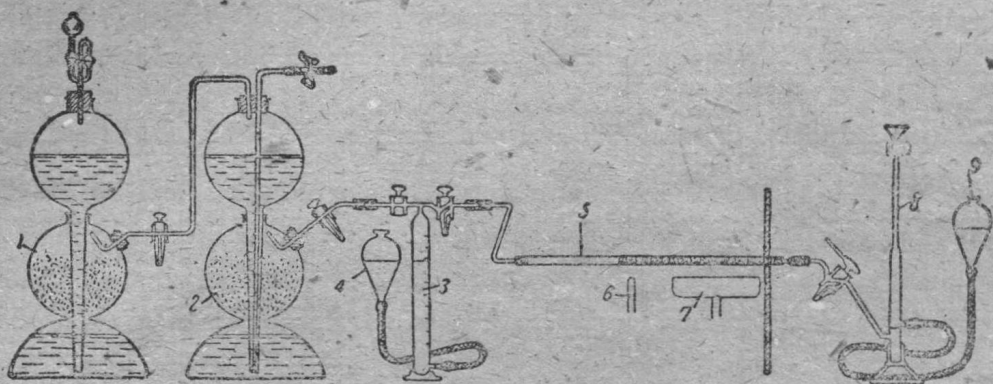


图 1-3 微量测定氮的装置略图

- 1 和 2. 自普发生器的系统, 可以在隔绝外界空气的条件下把均匀的 CO_2 气流供给一千次以上的分析;
 3. 气量计, 它可以测定燃烧时所需的二氧化碳的体积, 以便加上所含空气的修正值; 4. 装水银的平衡瓶;
 5. 燃烧管; 6. 煤气灯; 7. 长煤气灯; 8. 微量氮量计; 9. 装 KOH 溶液的平衡瓶。

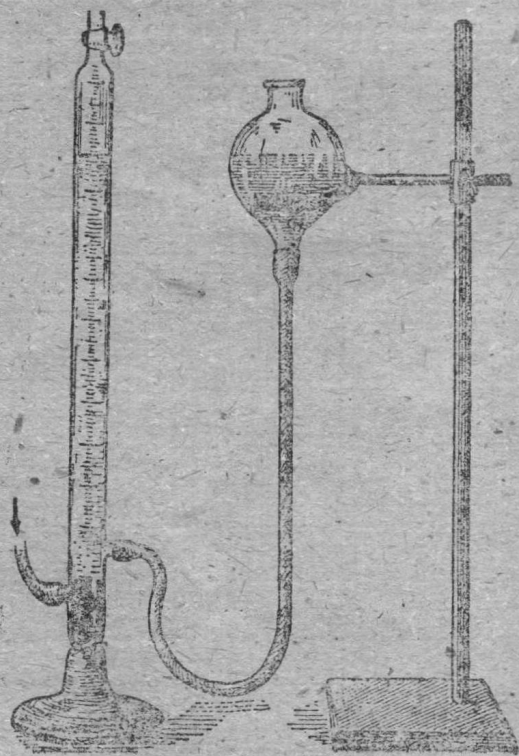


图 1-4 氮量计

化合物的一切性质进一步推导其分子内部结构之后, 才能最后肯定它。研究有机化合物的结构, 无疑是研究有机化学最重要的一项工作。

(七) 有机化合物的结构理论

一、布特列洛夫化学结构理论

四、实验式和分子式的确定

有机物经定性和定量分析求得其组成元素的百分比后, 即可求得它的实验式。再测定它的分子量后, 即可求得它的分子式。

例如: 醋酸经分析后, 知含碳 40%、氢 6.66% 和氧 53.34%。已知其分子量为 60, 求醋酸的分子式。

元素	百分比	原子量	原子比	简单原子比
C	40.00	12	3.33	1
H	6.66	1	6.66	2
O	53.34	16	3.11	1

所以醋酸的实验式为 CH_2O

实验式量 $\text{CH}_2\text{O} = 30$

$$\frac{\text{分子量}}{\text{实验式量}} = \frac{60}{30} = 2$$

分子式为 $(\text{CH}_2\text{O})_2$ 即 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$

有机化合物的分子式虽已确定, 但由于有机化合物的同分异构现象的普遍存在, 仅由分子式还不能确定它为一个什么化合物, 必须根据这一

在十九世紀六十年代以前，給呂薩克 (J. L. Gay-Lussac, 1815)、武勒、李比胥 (J. Liebig, 1832) 等先后分析了化學反應的產物，提出“根基論”的學說，認為：由幾個原子組成的一定的原子團，在反應時從一個化合物轉入另一個化合物中而不發生變化，這種原子團稱為基。當時它引導化學家對有機化合物的深入研究的積極作用。

在“根基論”的基礎上，熱拉爾 (C. F. Gerhardt, 1816—1856) 提出了“類型論”的學說，把有機化合物分為幾個簡單的类型，把分子式寫成為类型式，這樣，一個化合物往往要用幾個式子來表示。他否認根據化學性質可以了解分子的結構。這種片面的學說和唯心的觀點，又把有機化學引到絕望的死路上去。

熱拉爾把有機物質分為： $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ 氫型； $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ O 水型； $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ | \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ 氯化氫型； $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ N 氮型四類。後來凱庫列又提出

$\begin{smallmatrix} \text{H} \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ C 甲烷型。例如：甲胺 CH_3NH_2 就可寫作 $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$ 氫型、 $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ N 氮型、 $\begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ C 甲烷型三種型式。

1857年凱庫列 (F. A. Kekulé, 1829—1896) 提出碳是四價的元素。1858年凱庫列和柯柏 (A. C. Couper, 1831—1892) 闡明了碳原子很容易彼此互相結合而成為碳鏈的性質，接觸到了分子結構的問題。但是他們還多少受着熱拉爾的影響，沒有拋棄唯心的觀點，還認為一個化合物可能有幾個結構。

當時 (十九世紀) 的化學家們對於分子結構的概念和觀點是非常模糊、非常混亂的，他們大多數人都認為單靠化學反應的研究，不可能找出物質的結構，更不可能用一個結構式來表示出這種結構，由這樣的觀點出發，就得出結構不可知的結論。

這種不可知論，使得當時的有機化學家拒絕研究分子結構的問題，而只局限於研究有機化合物的反應性能，阻礙了有機化學的發展。

直到1861年俄國偉大的唯物主義化學家布特列洛夫以原子及原子價的概念為基礎，發表了卓越的化學結構理論之後，這才徹底的推翻了不可知論的唯心觀點，澄清了當時有機化學界的混亂情況，而使有機化學奠定了理論的基礎，在短期內得到了飛速的進展。

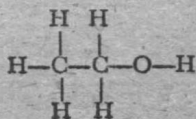
布特列洛夫的化學結構理論的基本論點與主要內容，可簡單地歸納為下列幾點：

(1) 組成有機物質分子的所有原子以其化學親和力的一定部分，以一定的次序相結合。布特列洛夫把這種分子中原子連接的次序和親和力的分配稱為化學結構。

這種分子中原子間的親和力 (就是化合能力) 叫做原子價。原子價常用短綫來表示，叫做鍵。

以一定的次序相結合，就是有一定的排列方式，而不是孤立的、任意的一些原子的堆積。表示分子中各原子排列方式的式子，叫做結構式。

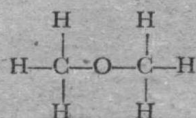
例如，酒精 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 分子中的六個 H 原子，二個碳原子和一個氧原子，它們是按照 C 四價，O 二價，H 一價，以一定的次序相結合的，其排列方式如下：



(2) 物質的化学性質决定于其分子的組成及化学結構。

物質的性質不但是由分子中所含原子的种类及数目来决定，而且由其結合的秩序来决定。它們之間有着深刻的依賴关系。一定的組成和化学結構，就表現出一定的性質。反过来，一定的性質，就必然有一定的組成和化学結構。知道了它的性質，就可以知道它的結構。反过来，知道了它的結構，也就可以推知它的性質。

例如：乙醇中的氧原子如果換成为 S 原子，就由于組成分子的原子改变了，它的性質就和原来的乙醇完全不同。又如 C_2H_6O 的排列方式如果为：



那就由于分子中各原子的連接次序与乙醇分子中各原子的連接次序不同，因此所有原子的化学亲和力的分配也就不同，原子互相作用的情况也因之不同，整个分子的性質当然也就随之而异，它是二甲醚而不是乙醇了。

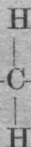
(3) 物質的組成和分子量相同，而化学結構不同，这就是异构現象。

例如，上述的乙醇和乙醚它們的組成和分子量相同而化学結構不同，因此它們是兩種不同的有机化合物，兩者互为异构体。

(4) 由于在个别的反应中，不是全部的，而只是分子的一部分发生变化，所以研究物質化学反应的产物，就可以逐步推定它的化学結構。

例如，乙醇在参与各种个别不同的反应中，它的 $-\text{OH}$ 基可以为其他原子取代， $-\text{OH}$ 基中

的氢原子或氧原子也可以被其他原子所代，而甲基 $\text{H}-\text{C}-$ 中的 H 原子也同样可以参与个别反



应发生变化，研究了这一系列的化学反应和所生成的产物后，就可以推知它的化学結構。这方面的詳細知識，在今后有机化学的学习中再作介紹。

(5) 組成分子的原子，其化学性質（即反应能力）的变化，要看它們在分子中和什么样的原子結合而决定。这个化学性質的改变，主要地是以直接相連的原子而决定，不直接相連的原子相互影响，一般地表現得弱得多。

分子中各原子不是各自孤立而毫无联系的，各原子之間都存在着相互影响，直接相連結的原子相互間的影响較为主要，而不直接相連結的原子之間的相互影响則較为次要。例如，酒精中与氧相連結的 H 原子和与碳相連結的 H 原子的性質就有很大的差別，而与氧直接連結的 H 原子也間接与 C 原子相連，故也間接地受到碳原子的影响。

(6) 一个有机化合物只有一个一定的結構。可以用一个合理的結構式表示出来。

由于一个化合物有它的一定的性質，因此也就有它的一定的組成和化学結構。在同一分子中不可能同时有几个不同的結構存在。这一点与唯心的多結構論者有根本上的不同。一个合理的結構式應該既反映出該物質的組成和結構又應該反映出它的性質。

布特列洛夫不但确信化学結構是实际存在着的，而且确信它可以被我們用化学方法加以認

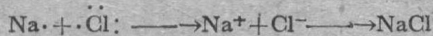
識。

布特列洛夫的結構理論，是辯證唯物主義在有機化學中的具體應用，使人們更深入地認識了關於分子內部的情況，從而把有機化學引導到正確的發展的方向。我們掌握了這一理論就可以預見合成的方法，預測尚未獲得的化合物的性質和預見未知的新化合物存在的可能性。這一理論在過去、現在、和將來都是照耀着有機化學和有機化學工業正確發展前進的燈塔。

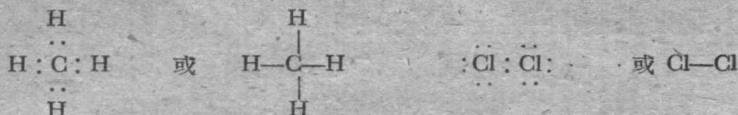
二、有機化合物中鍵的本性

(1) 化學鍵的分類 除金屬外，所有物質中原子間相互結合的化學鍵，可分為三種。

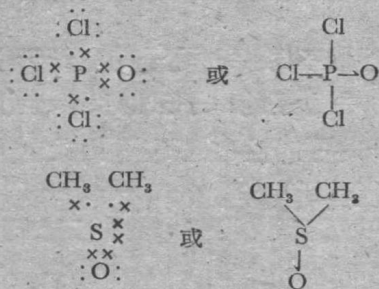
1. 離子鍵(或稱電價鍵) 離子鍵的理論是科塞爾(W. Kossel)在1916年所創立的，他認為各種元素的原子都有使自己最外電子層上滿足8個電子以獲得惰性氣體構造的傾向。因此元素的原子常欲取得或失去價電子(在周期表惰性氣體前后的元素的原子比較容易)，以湊成含有8個電子的安定的最外電子層，同時本身轉變為帶正電的或帶負電的離子。這種帶正負電荷的離子，就發生靜電引力而生成離子鍵。



2. 共價鍵(或稱原子鍵) 共價鍵的理論是1916年路易斯(G. N. Lewis)創立的，他認為元素的原子爭取惰性氣體一樣的最外電子層的傾向，是生成分子的原因。但在周期表中央的元素(如第四族碳)，或化學性質相近的元素，是不能生成離子化合物的。路易斯認為它們的鍵是由互相作用的原子各拿出一個未成對的電子(即價電子)來組成一對共用電子對所形成的。這種鍵，就稱為共價鍵。共價鍵為有機化合物中最普遍的一種鍵，常用一根短綫來表示共用一對電子。例如：



3. 配價鍵(又稱半極性鍵) 兩原子間的一對共用電子對，如完全由單方面的原子所供給，這種原子間結合起來的鍵，稱為配價鍵。常以符號 $\longrightarrow$ 來表示。例如：



(2) 碳原子的結構與電子雲的概念

有機物質的分子都是由一個或多個碳原子的骨架所組成，其他元素的原子則是環繞着碳原子的周圍和碳相連接起來，因此，要研究有機化合物的結構和性質都必須首先了解碳原子的結構。

在門捷列夫周期表中，碳原子處在第二周期第四族，它的結構如圖1-5所示。

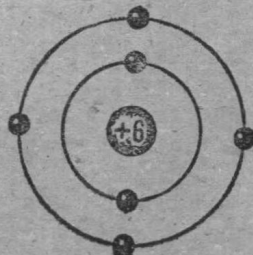


圖1-5

在碳原子最里面的电子层中有 2 个电子, 在最外电子层中有四个电子, 这就是价电子。碳原子的电子状态是 $1s^2, 2s^2, 2p^2 (2p_x, 2p_y)$ 。在它的四个价电子中, 2 个是已经配对的 s 电子, 另 2 个是未配对的 p 电子。

前面说过, 共价键是由未成对的电子组成, 因此, 某一原子所能有的共价键数就等于它原子中未配对的电子数。这样, 在碳原子的电子状态中, 只有 2 个未配对的电子, 照理碳只能生成 2 个共价键, 但事实上, 碳是四价。这是因为 $2s$ 和 $2p$ 属于同一能阶, 它们的能量相差很小, 只需要很小的能量, 就可以把已经配对的 2 个 s 电子分开, 使其中的一个电子转移到 p 状态上去。这种发生转移的情况, 通常称为“激发”。激发后的碳原子, 就变成一个四价元素了(见图 1-6)。它的电子状态可用 $1s^2, 2s, 2p^3$ 来表示。即激发状态的碳, 在第一电子层有 2 个已配对的 s 电子。在第二电子层内有四个未配对的电子, 其中一个是 s-电子, 其余的 3 个是 p-电子。

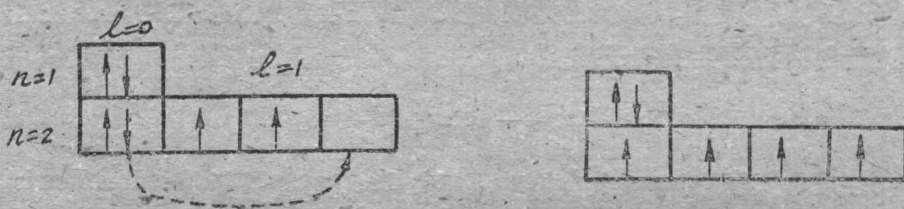


图 1-6

碳原子的所以容易激发, 是因为形成四价碳时所放出的能量(186 仟卡/克分子) 抵偿激发时所需的能量(161.5 仟卡/克分子) 还足足有余。因此碳在绝大多数的化合物中是四价的元素。

根据量子力学的观点, 电子的运动并没有固定的轨道, 而是以高速度绕原子核运动着, 在原子核周围的区域中, 到处都有出现电子的可能性, 可以把它的电荷看作是蒙在核外的带负电的云, 这层云就称为“电子云”, 通常用云雾状的小点子来表示它。但是由于在这区域中的各个位置上出现电子的可能性的的大小不一样, 某些出现电子可能性最大的地方, 就是电子云密度最大的地方。反之, 出现电子可能性小的地方, 就是电子云密度小的地方。因此, 电子云密度最大的地方, 就是电子最常出现的地方, 也就是一般所说的电子轨道所在的地方。现在所谈“轨道”两字, 已是包含着“电子云”的新的意义了。

s-电子和 p-电子的电子云形状不同: s-电子的电子云呈球形, 完全对称地分布在原子核的周围, 因此 s-电子无方向性; p-电子的电子云则呈哑铃形, 它的切面呈“8”字形, 由于它不是球面对称, 方向不同, 出现电子的可能性也就不同, 因此 p-电子有方向性。而且三个轨道方向不同的 p 电子的长轴互相垂直(见图 1-7)。

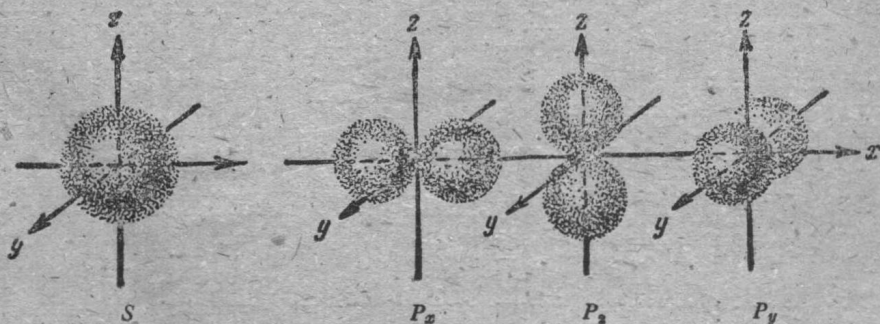


图 1-7

(3) 共价單鍵的近代电子概念

有机化合物中的化学鍵主要是共价鍵，前面已經簡單的介紹。兩個原子間的共价鍵是由它們的价电子配对而成的。但用电子結構式的表示方法是与电子运动的实际情况不相符合的。因此，有用电子云的新概念来加以闡述的必要。

共价鍵的形成，就是当兩個原子相接近时，兩原子的电子云发生变形而相互超越重叠，这时兩個自轉方向相反的未成对的电子就为兩個原子所共有，并放出一定的能量。当兩個原子接近到一定的程度时，系統的能量降至最低，这样就形成了稳定的共价鍵。鍵所在的地方，也就是电子云密度最大的地方。重叠的程度愈大，所生成的鍵就愈稳固。但兩個原子的接近也有一定的限度，过于接近，則由于兩原子核之間的相互斥力增加，反使整个体系变得不稳定起来。因此，結合成共价鍵的兩個原子，它們原子核之間有着一定的距离，这距离就称为鍵長(或称鍵距)。不同的共价鍵具有不同的“鍵長”，而且化合物不同，鍵長也就不一样。例如：

鍵	类	型	鍵 長 $\text{\AA}$	鍵	类	型	鍵 長 $\text{\AA}$
C—C	R—R		1.54	C—N	CH ₃ —NO ₂		1.46
C—C		$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_2 \end{array}$	1.53	C—F	CH ₃ F		1.42
C—H	CH ₄		1.09	C—F	CCl ₂ F ₂		1.35
C—O	CH ₃ OCH ₃		1.42	C—Cl	CH ₃ Cl		1.77
C—O	CH ₃ —ONO ₂		1.43	C—Cl	(CH ₃) ₃ CCl		1.78
C—N	(CH ₃) ₃ N		1.47	C—Br	CH ₃ Br		1.91
				C—I	CHI ₃		2.12

共价鍵形成时所放出的能量，就称为該鍵的“鍵能”。反过来，如需破坏这共价鍵，就必需吸收同样的能量。鍵能愈大，鍵愈稳固。例如：

鍵	鍵能(仟卡/克分子)	鍵	鍵能(仟卡/克分子)
C—C	58.6	C—F	107.0
C—H	87.3	C—Cl	66.5
C—O	70.0	C—Br	54.0
C—N	48.6	C—I	45.5

(4) 杂化电子的形成

1931年，鮑林(L. Pauling, 1901—)提出了关于电子云的杂化概念。他認為当碳原子形成四个共价鍵时，它的四个价电子，(即一个s电子和三个p电子)，因相互作用而发生了“杂化”。杂化后的結果，碳原子原来的四个价电子就不再是單独的s电子和p电子，而是变成为四个完全相等的sp³杂化电子。从下图可以看出，sp³杂化电子的电子云已变得偏向于一方，当与其他电子作用时，电子云的重叠可能性也就愈大，所生成的鍵也就越牢。

s电子和s电子，或s电子和杂化电子，或杂化电子和杂化电子所形成的鍵(如图1—9)可以自由旋轉而不影响电子云的分佈，这样的鍵叫σ鍵。構成σ鍵的电子称为σ电子。

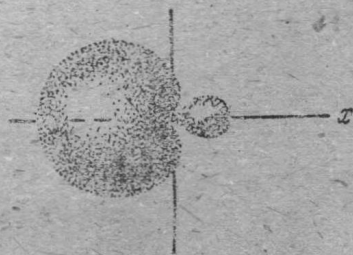


图1—8 SP³ 杂化电子云