

基础化学

〈 贮藏专业试用 〉

下 册

郑州工学院粮油工业系

1975·8

毛主席语录

我们的教育方针，应该使受教育者在德育、智育、体育几方面都得到发展，成为有社会主义觉悟的有文化的劳动者。

课程设置要精简。教材要彻底改革，有的首先删繁就简。

练兵方法，应开展官教兵、兵教官、兵教兵的群众练兵运动。

要自学，靠自己学。

许多东西单从书本上学是不成的，要向生产者学习，

向工人学习，向贫下中农学习，……。

目 录

绪 言	1
§ 0—1 什么是有机化学	1
§ 0—2 有机化学与粮油贮藏的关系	2
§ 0—3 碳原子的正四面体结构	3
§ 0—4 共价键的电子概念	5
§ 0—5 共价键的属性	10
§ 0—6 有机化合物的分类	11
第一章 烷 烃	15
§ 1—1 烷烃的通式和同分异构现象	15
§ 1—2 烷烃的命名法	19
§ 1—3 烷烃的性质	20
§ 1—4 单键的电子概念	21
第二章 不饱和烃	24
(一) 烯 烃	24
§ 2—1 烯烃的化学性质	24
§ 2—2 碳碳双键的电子概念	29
§ 2—3 烯烃加成反应的本质——亲电加成	31
(二) 二烯烃	32

§ 2—4	共轭二烯烃的特性与 π , π -共轭效应	33
第三章 烃的卤素衍生物		38
§ 3—1	常用的卤素衍生物	38
§ 3—2	卤烷的结构与极性共价键	41
§ 3—3	卤烷的化学性质	42
§ 3—4	氯乙烯与P, π -共轭效应	43
第四章 醇和醚		46
§ 4—1	甲醇和乙醇	46
§ 4—2	醇的结构和命名	47
§ 4—3	醇的性质	48
§ 4—4	多元醇	52
§ 4—5	醚	53
第五章 醛和酮		57
§ 5—1	甲醛、乙醛、丙酮	57
§ 5—2	醛酮的异构和命名	59
§ 5—3	醛和酮的性质	60
第六章 羧酸及其衍生物		69
(一) 羧酸		69
§ 6—1	羧酸的分类和命名	69
§ 6—2	甲酸和乙酸	70

§ 6—3	羧酸的性质	71
§ 6—4	乙二酸	78
§ 6—5	高级一元羧酸	79
§ 6—6	顺反异构	80
(二)	羧酸衍生物	83
§ 6—7	乙酰氯	83
§ 6—8	乙 酐	84
§ 6—9	酯的性质	85
§ 6—10	酰胺的性质	86
§ 6—11	脲和胍	88
第七章	羟基酸和羧基酸	92
(一)	羟基酸	92
§ 7—1	乳酸、酒石酸和柠檬酸	92
§ 7—2	羟基酸的性质	94
§ 7—3	旋光异构	96
(二)	羧基酸	107
§ 7—4	乙醛酸	108
§ 7—5	丙酮酸	108
§ 7—6	丁酮—[3]—酸乙酯和互相异构	109
第八章	含氮化合物	115

(一) 硝基化合物	115
§ 8—1 硝基甲烷和氯苦	115
§ 8—2 硝基化合物的结构	116
§ 8—3 硝基化合物的性质	117
(二) 脂肪胺	117
§ 8—4 胺的结构、分类和命名	117
§ 8—5 胺的性质	118
§ 8—6 季铵盐和季铵碱	121
第九章 含硫、磷、砷、汞化合物	123
(一) 含硫化合物	123
§ 9—1 硫醇、硫醚和二硫化物	123
§ 9—2 硫杀菌剂	125
(二) 含磷化合物	125
(三) 含砷化合物	127
(四) 含汞化合物	129
第十章 脂环化合物	131
§ 10—1 脂环化合物的结构和命名	131
§ 10—2 脂环化合物的性质	132
§ 10—3 环的稳定性	134
§ 10—4 六六六、肌醇和环己酮	136

§ 10—5	玉米黄素和维生素 A	138
§ 10—6	甾醇和维生素 D	139
第十一章 芳香族化合物		142
(一) 芳 烃		142
§ 11—1	苯	142
§ 11—2	甲苯和二甲苯	144
§ 11—3	芳烃的性质	145
§ 11—4	苯环取代规律	148
§ 11—5	多环稠环芳烃	151
(二) 酚和醌		153
§ 11—6	酚的性质	153
§ 11—7	重要的酚	156
§ 11—8	醌	162
(三) 芳 胺		164
§ 11—9	芳胺的性质	164
§ 11—10	苯胺和联苯胺	165
(四) 重氮和偶氮化合物		167
§ 11—11	重氮盐的结构和性质	167
§ 11—12	偶氮化合物	168
第十二章 杂环化合物		172

§ 12—1	杂环化合物的结构、分类和命名	172
§ 12—2	咪唑及其衍生物	176
§ 12—3	吡咯及其衍生物	177
§ 12—4	吡啶及其衍生物	178
§ 12—5	噻唑及其衍生物	179
§ 12—6	吡嗪及其衍生物	179
§ 12—7	噁唑及其衍生物	180
§ 12—8	嘌呤及其衍生物	181
§ 12—9	黄素类	182

绪 言

§ 0—1 什么是有机化学

在人类长期和自然作斗争的过程中，劳动人民通过生产实践，早就从植物体中提炼或加工制取各种各样的生产资料和生活资料。例如，从粮食提取淀粉，用甘蔗制糖，用大豆、花生、油菜籽、芝麻榨油，用植物纤维造纸等等。淀粉、糖、油脂等这些来自植物有机体的物质，叫做有机物。

“在生产斗争和科学实验的范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上”。后来人们又人工合成了许许多多有机物质。经过对有机物的分析研究，知道了它们的组成特征却含有碳原子。也就是说，有机化合物是碳的化合物。因此，研究碳的化合物的化学就叫做有机化学。但是，有少数碳的化合物，例如 CO 、 CO_2 以及碳酸盐等，它们具有典型的无机化合物的性质，一般不列入有机化合物。

有机化合物除含有元素碳以外，绝大多数还含有氢。有些有机化合物还含有氧、氮、卤素、硫、磷等元素。因此，有机化合物也可以说是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。例如：

粮食中的主要化学成分碳水化合物含有碳、氢、氧三种元素；蛋白质含有碳、氢、氧、氮、硫、磷等元素。

地下或水中贮藏粮食时使用的聚乙烯塑料薄膜含有碳、氢二种元素；缺氧、充氮贮藏粮食时使用的聚氯乙炔塑料薄膜含有碳、氢、氯三种元素。

性能优良的粮食杀虫剂溴甲烷含有碳、氢、溴三种元素。

新型粮食灭菌剂环氧乙烷含有碳、氢、氧三种元素……

构成有机化合物的元素虽说只有为数不多的几种，但有机化

化合物的数目非常之多，已有一百多万种。而无机化合物只不过五万多种。

有机化合物与食盐、玻璃等无机化合物相比，具有不同的特性：

(1)、大多数有机化合物对热不稳定，容易燃烧；而多数无机化合物耐热不能燃烧。

(2)、大多数有机化合物熔点低，难溶或不溶于水，在溶液中难熔融状态不导电，大多数无机化合物则相反。

(3)、有机化合物的化学反应速度慢；而无机化合物的化学反应速度非常快，瞬息即可完成。

(4)、有机化合物具有同分异构现象（凡分子组成相同、而结构不同的化合物，它们互为同分异构体。例如，分子式同为 C_4H_{10} 的有机化合物就有 $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ 和 $CH_3-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-CH_3$ 两

种同分异构体。这种产生同分异构的现象，叫同分异构现象——详见第一章）。有机化合物的数目非常之多，同分异构现象在有机化合物中普遍存在是一个主要原因。

有机化合物和无机化合物性质上的这些差别是相对的，不是绝对的。这些特性是由组成有机化合物的主要元素碳原子的结构和性质决定的。这是有机化学发展成为一门独立科学的原因。

§ 0—2：有机化学与粮油贮藏的关系

人所共知，有机化学知识已成为现代石油化学工业的科学基础，其重要性是显而易见的。

那么有机化学与粮油贮藏有什么关系？或者说，粮油贮藏专业为什么要学习有机化学？对于这个问题，我们必须有一个明确

的认识。

粮食和

粮油贮藏的研究对象是油脂。研究的目的是长期安全贮存粮油。而粮食和油脂的主要化学成份是各种各样的有机物质。因此，必须学习有机化学的基本知识，才能深入研究粮油化学成分化学变化的规律，从而掌握贮存原理，合理地採用各种技术措施。例如，粮食烘干机^和的研制与设计，就必须充分考虑到粮食化学成分的特性，正确地选择干燥时间和温度。温度过高，或者时间过长就会引起粮食中的有机物质蛋白质变性，碳水化合物分解，维生素破坏而损坏粮食。缺氧充氮贮藏粮食要使用塑料薄膜作密封罩，只有对各种塑料薄膜的性能有所了解，才能恰当地选择达到技术上的要求。

安全贮藏粮食要防止生虫、生霉，因而大量使用各种杀虫、灭菌剂。许多高效杀虫、灭菌剂都是有机化合物。

由于大量使用各种杀虫、灭菌剂（大多对人畜剧毒）熏蒸粮食，或者由于环境污染造成粮食残毒，因而必须经常对粮食进行化学污染检测。各种检测方法也离不开有机化学知识。

可见，有机化学是学习粮^油贮藏专业技术不可缺少的一门基础知识。

§ 0—3 碳原子的正四面体结构

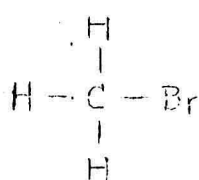
我国农村广大贫下中农积极开展科学实验大搞综合利用，在某些地区已比较普遍地利用池沼、粪坑产生沼气作为燃料。沼气的主要成分是一种叫做甲烷的可燃气体。甲烷分子由一个碳原子四个氢原子所组成，是有机化合物中最简单的代表。它和某些有机化合物一样与无机化合物相比具有一系列的特点。例如，易燃，熔点低，不溶于水，不与水等等。

一切有机化合物都含有碳。显然，碳原子的结构和性质对有机化合物的特性有着基本的、决定性的影响。

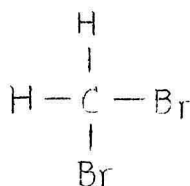
碳是元素周期表中第IV类主族的第一个元素。其最外层有4个价电子。它可以用4个价键和其它元素原子结合。在甲烷分子中，碳原子就是以4个价键和4个氢原子结合， CH_4 。

现在需要了解的是甲烷分子碳的4个价键是如何排布的？

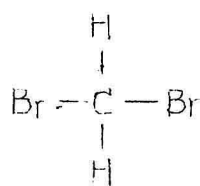
甲烷 CH_4 中的一个氢如被溴原子取代则得溴甲烷 CH_3Br ，它的平面结构式如式(I)：



(I)



(II)



(III)

甲烷的两个氢原子被溴原子取代后所生成的二溴甲烷 CH_2Br_2 。如果也写成平面结构式，就可以有(II)和(III)两种写法。似乎两个溴原子的相对位置是不同的，但事实上 CH_2Br_2 只有一种，并无异构体存在。

原来碳以及和其它相连的4个原子或原子团不在一个平面上。可以用一个正四面体模型来代表。碳原子位于正四面体的中心，它的4个价键对称地分布在碳原子的周围，从四面体中心指向4个顶点。如下图所示，4个价键之间彼此互成 $109^{\circ}28'$ 的夹角。每一个价键与其它三个价键的关系是完全一样的，因此， CH_2Br_2 并无异构体。

甲烷的正四面体立体结构，在有机化学中是个很重要的概念。因为有机化合物中，凡是以4个价键分别和4个原子相连的碳原子都具有这种四面体的立体结构。

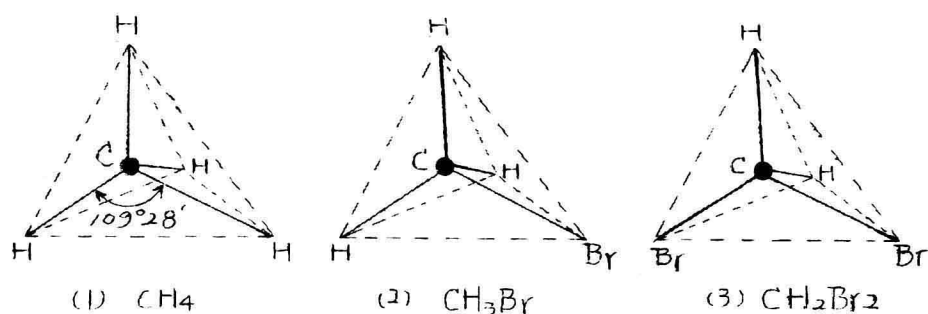


图 0—1 甲烷、溴甲烷和二溴甲烷分子中
碳原子的正四面体结构。

虽然四面体立体结构对有机化合物的碳原子来说是很普遍的现象，而且四面体立体结构也能比较正确地反映碳原子的真实结构。但是，这样的立体式子书写起来很麻烦，为方便起见通常仍然用平面结构式来表示，但是要注意，这种用元素符号和价键行号来表示的平面结构式，只不过是有机化合物分子中各原子相互联系的简化了的描述，因此，我们不能把它看成是平面的，应当用正四面体模型的立体概念来理解它。

§ 0—4 共价键的电子概念

在学习无机化学中我们已经明白，构成分子的各个原子是通过化合键来彼此结合的。

我们也知道：两个原子结合形成的化学键一般有两种情况，一种是离子键，另一种是共价键。

由正负离子相互吸引而结合起来的化学键叫离子键。以食盐分子 NaCl 为例：它是由钠原子 Na 失去一个价电子而成带正电的钠离子 Na^+ ，氯原子 Cl 则夺取这个价电子成为带负电的氯离子 Cl^- ，两者靠静电引力而结合成食盐分子 NaCl 。

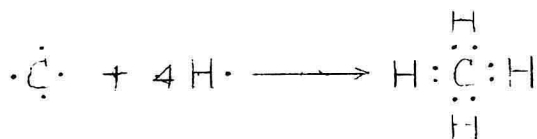


通过原子间电子的转移，得失生成正负离子，靠静电吸引正负离子相互结合，这就是离子键的本质。

一般说来，两个原子电负性（元素原子夺取电子能力的大小）相差越大，在它们之间发生电子转移也越容易。因此，形成离子键的可能性越大。在无机化合物分子中原子之间多半都是通过离子键来结合的。

碳原子位于周期表的中间，它获得电子和失去电子形成离子的趋势非常小，通常只能以共用电子对的方式和别的原子相结合。

例如，C和H结合生成甲烷 CH_4 时，C和H各出一个价电子配对成为两个原子所共有的电子对。共用电子对与两个原子核相互吸引使两个原子结合起来。这时H的外层电子数为2，C的外层电子数为8，都具有惰性气体的稳定电子层结构。



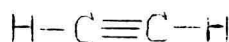
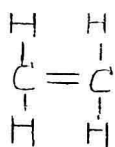
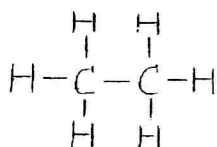
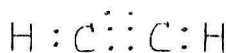
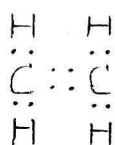
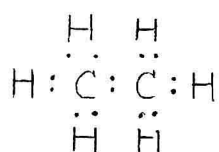
这种通过共用电子对而形成的化学键叫做共价键。

两原子间共用一对电子的共价键称为共价单键。一般用一个短划“—”代表一个共价单键。

两原子间共用两对电子的共价键称为共价双键。一般用两个短划“=”代表共价双键。

两原子间共用三对电子的共价键称为共价三键。一般用三个短划“≡”代表共价三键。

下面即为乙烷、乙烯、乙炔分子的电子结构式和普通结构式：



(乙 烷)

(乙 烯)

(乙 炔)

在组成共价键的情况下，一个原子的原子价，就是这个原子和其它原子以共价键结合时，它所供给的电子数目。可见，在上述甲烷、乙烷、乙烯和乙炔分子中碳都是4价的，氢都是1价的。在有机化合物中，原子间绝大部分都是以共价键相结合。

搞清楚了有机化合物元素组成的特点以后，特别是认识了离子键和共价键的本质以后，我们就比较容易理解有机化合物与一般无机化合物性质上的差别。凡有机化合物都含有碳，大多数还含有氢，这些元素都可燃，所以大多数有机化合物都可以燃烧，不耐热。大多数的无机化合物，特别是无机盐，其分子是通过离子键结合起来的。正负离子之间的吸引力要比普通分子间的吸引力大得多。因此，由固态转变为液态所需的能量多，当然熔点高。离子化合物在溶液中离解成正负离子，所以在溶液或熔融状态下可以导电。离子间的化学反应可以瞬息之间完成，所以无机化合物的化学反应速度快。以共价键结合的有机化合物，原子间的连结顺序是严格一定的，所以，有机化合物的同分异构现象十分普遍。

在有机化合物中，共价键是原子间共用电子对的结果。但是，

我们究竟应当如何看待“共用电子对”？或者说，共价键的电子概念是怎样的？不讨论这个问题，以后就很难理解有机化合物的分子结构和性质之间的关系。

(1) 电子云的概念

根据近代物理知识，电子是带负电具有波动性的微粒，它在原子核附近以每秒三十万公里速度围绕核运动。

列宁说：“世界上除了运动着的物质，什么也没有，而运动着的物质只有在空间和时间内才能运动。”我们要牢记列宁的教导，不然就会犯唯心主义和形而上学的错误。对于这样高速运动的电子，我们不能肯定它在某一瞬间究竟在核外什么地方，只能估计它在空间某个区域出现的可能性的多少。通常用小黑点来表示电子在核外某区域出现的机会的多少，小黑点多的地方表示电子出现的机会多，反之表示出现的机会少。这种小黑点分布叫做电子云。我们用电子云的概念来描述原子中的电子轨道。

有机化合物中所含的元素主要是周期表中第 I、II 两个周期中的元素。因此，经常遇到的电子轨道是 S 和 P 轨道。

S 轨道电子云的形状呈球形，完全对称地分布在原子核的周围，没有方向性。P 轨道电子云伸成哑铃状，其截面呈八字形，具有方向性。三个 P 轨道的长轴互相垂直。

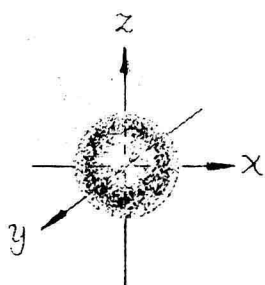


图 Q-2 S 轨道

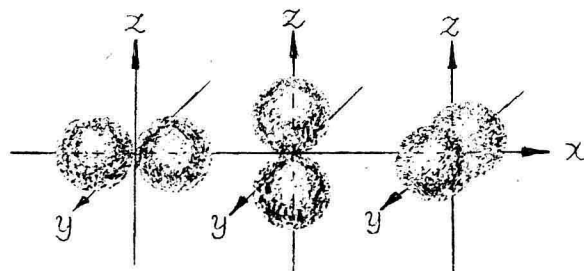


图 Q-3 P_x 、 P_y 、 P_z 轨道