

有機化學講義

六124

中國人民
解放軍 第一軍醫大學

1956.3.

目 錄

第一章 緒 論	1
---------	---

直 鏈 化 合 物

第二章 碳氫化合物(烴)	13
第三章 醇 與 醚	37
第四章 醛 與 酮	48
第五章 羧 酸	57
第六章 酯與油脂	68
第七章 羧基酸、立體異構	77
第八章 醣	89
第九章 胺、醯胺及氨基酸	109

環 狀 化 合 物

第十章 芳香族烴	123
第十一章 酚	133
第十二章 芳醇、芳醛、芳酮及芳酸	139
第十三章 芳胺、重氮化合物及偶氮化合物	150
第十四章 多環芳香族化合物及氫化芳香族化合物	158
第十五章 雜環化合物及生物鹼	168

第一章 緒 論

- 第一節 有機化學的定義
- 第二節 有機化學的發展簡史
- 第三節 蘇聯化學家對於有機化學的貢獻
- 第四節 我國古代及現代關於有機化學的工作
- 第五節 有機化學對於研究醫學的意義
- 第六節 研究有機物質的步驟與方法
- 第七節 布特列洛夫的有機化合物結構理論
- 第八節 有機化合物電子學說的簡單概念
- 第九節 有機化合物的分類

※ ※ ※

第一節 有機化學的定義

早在十九世紀初，有機化學已成為一門獨立的科學。但是那時所稱的有機化學和現代所稱的有機化學，在意義上有着本質的不同。

在很久以前，化學家們把自然界的物質分為兩類，即無機物質和有機物質，無機物質來自無生命的礦物，有機物質來自有生命的動植物。在當時，他們並不能以人工的方法從無機物質合成有機物質。因此，他們便誤解為無機物質和有機物質是彼此孤立的，中間存在着一道不可逾越的鴻溝。隨之把化學也分為無機化學和有機化學兩部分。那時有機化學的定義，即是研究有生命物質的化學，或是研究受生命力作用物質的化學。

但是，後來由於有機化學的知識不斷地豐富，發現以人工的方法從無機物質合成有機物質的事實。因此明確了有機物質和無機物質一樣，並不存在所謂生命力的作用，而終於填平了二者之間存在的鴻溝，認為它們是一個彼此相互聯系的整體。當時早已知道在一切有機物質中都含有碳元素，除碳以外經常都含有氫元素，它們與無機物質確是有些不同，具有一定的特性，且種類繁多。由於以上的理由，有機化學仍然不能與無機化學合併在一起，必須保持它獨立的地位。這樣，有機化學也不能保留其舊定義，而必須以新定義代替。

現代有機化學的定義，即是碳化合物的化學，更確切的定義應該是研究碳氫化合物及其衍生物的化學。

第二節 有機化學的發展簡史

十八世紀時，在有機化學中生命力學說是佔有優勢的，它是一種唯心論觀點在有機化學中的反映。根據這個學說，有機物質與無機物質之所以不同，就在於有機物質中存在着「一種不可思議的『生命力』」。究

竟生命力作何解釋，唯心論者不能做出回答，因為它是客觀世界上不存在的非物質，只是唯心論者主觀上的臆造而已。生命力學說與當時的封建貴族及僧侶們的反動的宗教觀念是緊密結合在一起的，所以長期地阻礙了有機化學的發展。

到十九世紀以後，生命力學說開始動搖，最後終於失敗。1828年味勒用無機物質合成尿素；1842年齊寧合成苯胺；1860年伯特勞合成脂肪；1861年俄國的天才化學家布特列洛夫合成了醴類。

由於這些有機物質的人工合成工作，從實踐中證實了所謂的「生命力」是不存在的，特別是關於有機體中具有重要意義的醴和脂肪的合成，對生命力學說是一個潰滅性的打擊。

在這個時期中，雖然用人工的方法合成了許多有機物質，但對有機物的結構還缺乏一個指導性的理論，直到十九世紀六十年代，才由布特列洛夫天才地創立了有機化合物的結構理論。這個偉大的創造，正如門捷列夫發現元素週期律使無機化學成為一個完整的系統一樣，它使有機化學從收集材料的階段走入有理論指導的階段。門捷列夫是無機化學的創始人，布特列洛夫便是現代有機化學的創始人。

自從結構理論出現以後，使荒謬的生命力學說遭到了破產，有機化學才開始向真正的科學道路上發展，因為在布特列洛夫以前，有機物質的合成幾乎是盲目地在進行，以後由於結構理論的指導，不斷地合成了許多新的有機物質。

有機化學和其他科學一樣，它的發展首先決定於社會生產力的發展，雖然在資本主義時期已比在封建主義時期發展到較高的階段。但是由於二十世紀的資本主義已進入壟斷資本的時期，阻礙着社會生產力向前發展，因而有機化學也同樣得不到發展。只有今天的社會主義國家蘇聯及其他人民民主國家，由於這些國家的社會制度的優越性，給生產力發展提供了絕對的保證，因此生產力便得到了無限制的發展。隨之有機化學也無止境地向前發展，給人民生產出更多的財富，使人民的生活不斷地改善和提高。例如現在蘇聯的有機化學工業的偉大成就，對於國防建設和工農業的發展起了非常重要的作用。同時這些成就也遠遠超過了今天其他的資本主義國家。

第三節 蘇聯化學家對於有機化學的貢獻

蘇聯的化學家在有機化學發展史上其貢獻是很大的。遠在十月社會主義革命前，在喀山大學中已出現了偉大的有機化學家，如齊寧發現世界上有名的齊寧反應，給以後合成染料工業開闢了新的道路。布特列洛夫創立了有機化合物的結構理論，並予言和合成新的有機物質，如叔醇、優洛託品、醴類等。馬爾考夫尼考夫研究了有機物質分子中原子間的相互影響，使布特列洛夫的結構理論進一步地發展，並創立了世界聞名的馬氏定則（見第二章第六節）。

在十月社會主義革命成功以後，尤其在斯大林的年代裡，蘇聯的有機化學有了無限的發展，並獲得了輝煌的成就。蘇聯已創立了世界上強大的化學工業，能够生產多種多樣的有機合成品，供社會上的需要。

蘇聯的有機化學家繼承了羅蒙諾索夫、門捷列夫、布特列洛夫等傑出學者的功蹟，進一步地獲得了許多新的成就。如布特列洛夫的學生法沃爾斯基，關於炔烴類的研究是世界有名的。他和他的學生並合成了幾百種的有機化合物，創立了自己的學派，培養出來許多有名的有機化學家。其中值得提出的有列別捷

夫，他研究了不飽和烴的聚合作用，人工合成了橡膠，因而使蘇聯的合成橡膠產量佔居世界第一位。又如馬爾考夫尼考夫的學生捷姆揚諾夫，他的最有名的研究是環狀烴的同分異構化問題。捷姆揚諾夫的學生齊齊巴賓在生物鹼的研究方面取得了很大的成績，使蘇聯的生物鹼的生產技術較其他國家提到世界上更高的水平。另外值得提出的是蘇聯科學院院士捷林斯基，他的研究是非常廣泛而且貢獻是很大的，如石油化學、催化作用、氨基酸和蛋白質化學的研究等。

此外，蘇聯著名化學家對於有機化學的貢獻很多，在此不能一一列舉。總之，蘇聯的有機化學家們都以忘我的勞動精神，把自己的一切貢獻給共產主義建設事業，他們的工作成績毫無疑問地使蘇聯的有機化學工業日益發展和壯大。

第四節 我國古代及現代關於有機化學的工作

我國的有機化學工作有着悠久的歷史，古時已積累了豐富的經驗，並獲得了很多成就。在紀元前二千年我國已有釀酒的方法，為世界上釀酒最早的國家。天然染料的應用也很早，在中世紀時我國的靛青已運銷至歐洲。油脂工業也很發達，在古時已有世界上馳名的中國桐油和中國漆。在二千年前我國已發現石油，並掌握了石油的性質和用途。最近經過幾年來的勘測證明，我國是石油儲藏量很豐富的國家。其他如造紙、製糖等術都在很早以前發明的。

以上的這些事實，都是我國人民辛勤勞動的結果所獲得的成就。但是由於長期被封建統治階級的壓迫和剝削，這些成就沒有得到發展；反而比其他國家顯得落後。

近百餘年來，我國的有機化學工業及有機化學的研究工作，雖然略有成績。但是由於帝國主義、封建主義和官僚資本主義的壓迫和掠奪，這些工作是不可能發展的。

但是，自從新中國成立後，由於我國社會制度的優越性，以及蘇聯的無私援助，三年中很快地結束了國民經濟恢復階段，繼續進入了發展國民經濟的第一個五年計劃時期。使有機化學的工作也獲得了很大的發展。如第一個五年計劃時期內，石油工業方面要增加原油的生產能力；橡膠工業方面要改建和修建五個橡膠廠，生產大量的橡膠製品；染料工業方面要新建兩個現代化的染料廠，大量生產染料產品如陰丹士林和靛藍等；其他如造紙工業和醫藥工業等都將有很大的發展。

另外，幾年來我國有機化學的研究工作，已有了很多的進步。如在第一個五年計劃期間，中國科學院研究重點十一項中與有機化學有關的有三項，如石油的研究、抗生素的研究、高聚合物的研究。

第五節 有機化學對於研究醫學的意義

有機化學如無機化學及分析化學一樣，在醫學教育中是必須要學習的基礎課程之一。因為它與醫學有着密切的關係。我們研究醫學不僅要掌握診斷及治療的技術，同時還要掌握疾病發生的原因以及人體正常的生理變化等，因此必須對人體的化學成份及其所發生的化學變化有了一個深刻的瞭解之後，才能很好地掌握人體的生理變化及病理變化。

我們研究生物化學時，必須具備有機化學的知識，如人體的成份，體內的代謝作用，人體的營養物質（醣、蛋白質、脂肪等）都涉及到有機化學的一些變化；研究藥理學時，也需要有機化學的知識作基礎，如藥物中約有三分之二為有機物質，尤其近些年來發現很多的藥物，如磺胺類藥物，抗生素等，這些藥物對於疾病的治療起了很大的作用，所以有機化學與藥理學的關係更為密切；其他如研究公共衛生學、消毒學、衛生化學防禦學等課程也都需要有機化學的知識。

由於以上的原因，所以有機化學的知識，對於一個人民軍醫來說是非常必要的。

第六節 研究有機物質的步驟與方法

研究有機物質時，必須經過這樣幾個步驟，即首先將不純的物質加以精製，其次測定純度，然後分析其中所含元素的種類及其百分組成，最後決定該物質的分子式和結構式。現將常用的方法略述如下：

1. 不純物質的精製方法

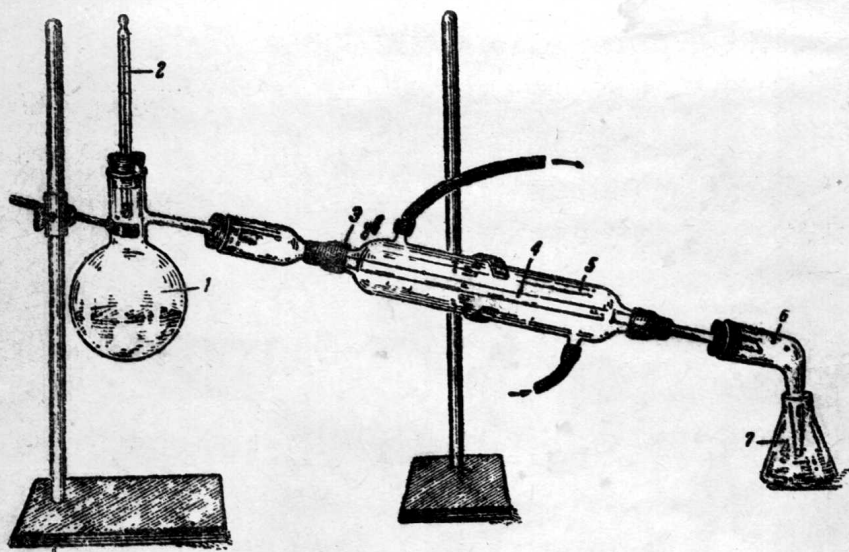
常用的精製方法有以下兩種：

（一）重結晶法

重結晶法是利用物質溶解度的不同，從固體混合物中精製固體物質的方法。

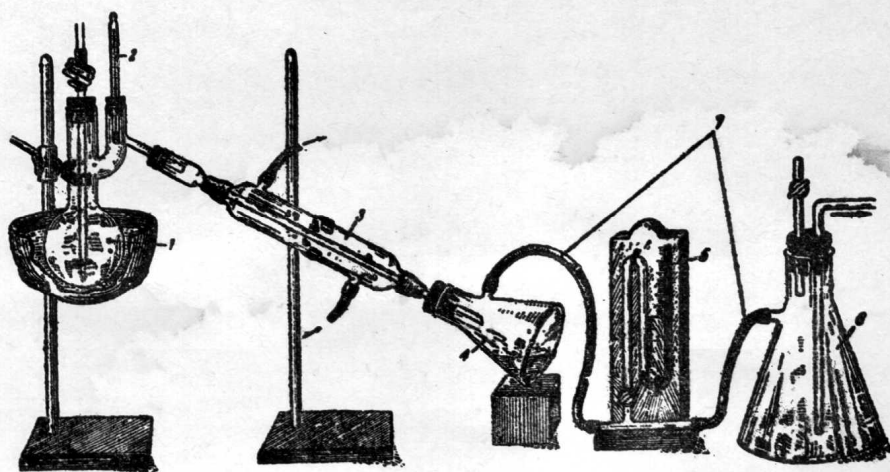
（二）蒸餾法

蒸餾法是利用物質的沸點的不同，從液體混合物中精製液體物質的方法。一般常用普通蒸餾法（如第一圖）和分別蒸餾法，根據精製物質的不同，有時也用減壓蒸餾法（如第二圖）和水蒸汽蒸餾法（如第三圖）。



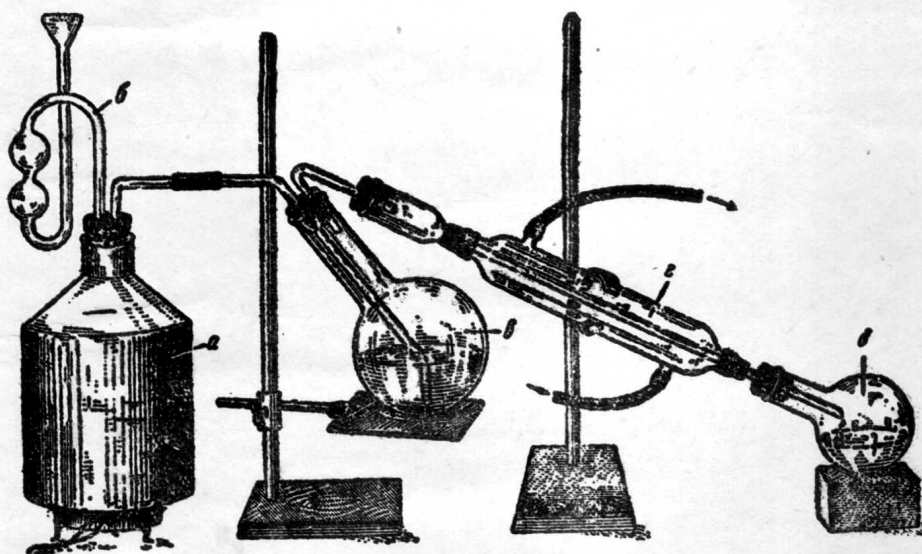
第一圖 普通蒸餾裝置

1. 蒸餾瓶； 2. 溫度計； 3. 冷凝器； 4. 冷凝器內管；
5. 冷凝器外管； 6. 接引管； 7. 接受器。



第二圖 減壓蒸餾裝置

1. 蒸餾瓶； 2. 溫度計； 3. 冷凝管； 4. 接受器；
5. 氣壓計； 6. 安全瓶； 7. 厚壁橡皮管。



第三圖 水蒸汽蒸餾裝置

- a. 水蒸汽發生器； b. 安全漏斗； v. 蒸餾瓶； r. 冷凝器； d. 接受器。

2. 測定物質的純度

物質經過精製以後，檢定它是否純淨，可以用測定物理常數的方法。測定物質的物理常數的方法很多，一般常測定其沸點或熔點。對於液體物質測定沸點，對於固體物質測定熔點。

3. 元素分析

經過測定純度以後，認為所測定的物質是純淨物質時，便開始研究該物質中所含有的元素。

元素分析的工作。首先進行定性分析，然後再進行定量分析。

(一) 定性分析

有機化合物的分子中經常含有碳和氫二元素，此外尚含有氧、氮、硫和鹵素等元素。有機化合物的定性分析，一般先將有機物與金屬鈉共熱，使之分解而變為無機物，再以離子反應檢出之。

(二) 定量分析

有機化合物中元素的定量方法很多，在此不能詳細地講述，僅介紹碳和氫的定量方法。

碳和氫的定量方法是用特製的燃燒爐（如第四圖之（一）），爐中放置燃燒管（如第四圖之（二））在燃燒管中被檢物質與氧化銅灼熱後所生成的水和二氧化碳，吸收於已稱量準確的吸收器中。生成的水被吸收於無水氯化鈣的吸收管中；生成的二氧化碳被吸收於容有苛性鉀濃溶液的球管中。然後秤量吸收器的重量，由吸收前和吸收後的重量之差可以算出碳和氫的重量。最後求出碳和氫的重量百分比。

4. 決定分子式和結構式

有機物質經過元素分析，得出組成元素的重量百分比後，即可推求該化合物的實驗式。然後再測定其分子量，即可推求該化合物的分子式。

例如，葡萄糖經過元素分析後，知其含碳 40%，氫 6.67%，氧 53.33%，求它的實驗式。

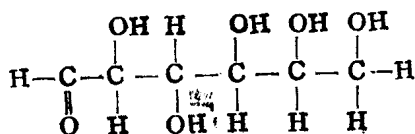
設 x 為碳的原子數， y 為氫的原子數， z 為氧的原子數。因為碳的原子量為 12，氫的原子量為 1，氧的原子量為 16，所以在葡萄糖的分子中碳原子、氫原子和氧原子的數目有如下的比例：

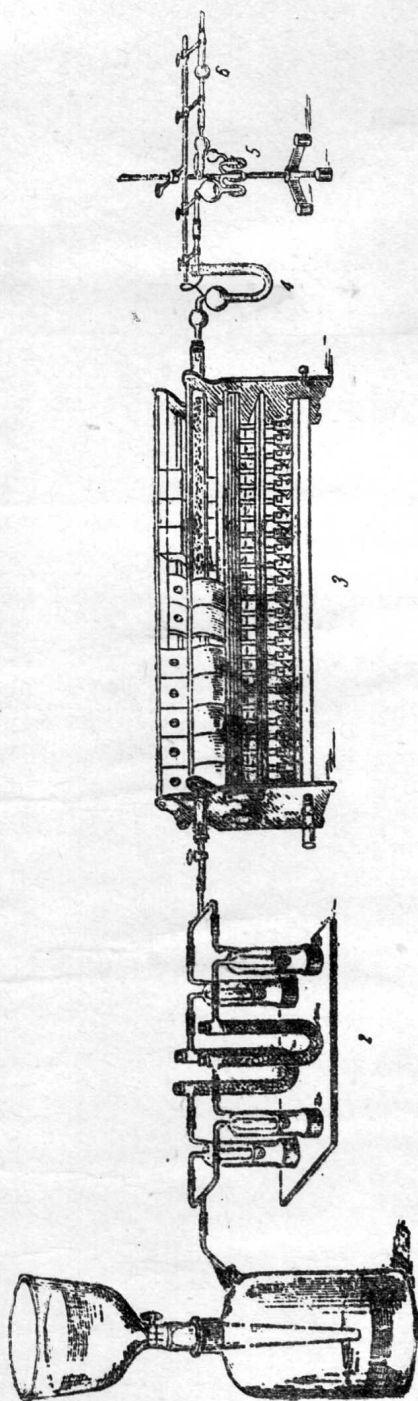
$$\begin{aligned} x : y : z &= \frac{40}{12} : \frac{6.67}{1} : \frac{53.33}{16} \\ &= 3.33 : 6.67 : 3.33 \\ &= 1 : 2 : 1 \end{aligned}$$

由此可知葡萄糖的實驗式為 CH_2O 。但是，這個實驗式並不能表示分子中原子的實際數目，因此必須決定分子式。分子式可能是實驗式的多少倍，也可能和實驗式相同。這樣，必須測定葡萄糖的分子量才能解決這個問題。例如，測定葡萄糖的分子量為 180，但是根據葡萄糖的實驗式算出原子的總量為 80，顯然葡萄糖的分子式為其實驗式的 6 倍，因此葡萄糖的分子式應為 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 。

經過以上的步驟所得出的分子式，它只能表示一個分子中含有原子的種類和數目，但它不能表示分子中原子的排列次序，因此還要決定結構式。

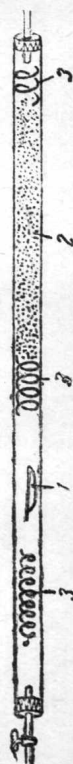
決定有機化合物結構式的方法很複雜，常用的方法有化學的方法和物理的方法兩種。化學的方法是利用有機化學的反應，了解該化合物的性質；物理的方法如利用 X 射綫、電子和中子照像法等，測定原子間的距離，確定原子間化學鍵的性質等。如上述葡萄糖的分子式為 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ，通過對它的性質的研究後，決定它的開鏈式結構如下：





(一)

- 1. 氣體貯藏器；
- 2. 氣體洗滌裝置；
- 3. 燃燒爐；
- 4. 氯化鈣管；
- 5. 鉀球；
- 6. 鹼石灰管。



(二)

- 1. 磁舟；
- 2. 粒狀氧化銅；
- 3. 氧化銅的銅網。

第四圖 有機化合物定量分析的裝置 (一) 和已裝好的燃燒管 (二)

布特列洛夫在決定有機化合物結構的工作中，起了巨大的作用，並創立了有機化合物結構理論。參照下節。

第七節 布特列洛夫的有機化合物結構理論

布特列洛夫在 1861 年創立了有機化合物的結構理論。由於這個理論的出現，對當時在有機化學中佔優勢的唯心主義的類型論學說給以嚴厲的打擊。類型論者認為有機物分子的結構是不可知的，只可根據有機物的性質，歸納為幾種構造類型，並認為分子結構是沒有一定的；但是相反地布特列洛夫深入地研究分子的細微構造以後，斷定物質的分子結構是可以認識的，並認為物質的分子結構是有一定的。

1. 布特列洛夫結構理論的基本思想

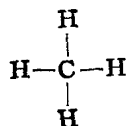
(一) 物質中每個分子的原子之間都有着一定的化學力（親和力）的作用，這種化學力的作用的分佈，叫做化學結構。由於這種分佈的結果，原子化合成分子，同時原子之間直接地或間接地相互影響着。

(二) 構成物質分子所有的原子，並不是雜亂無章地堆在一起的；而是具有一定的方式和一定的次序互相結合在一起的。

(三) 物質的性質決定於分子結構，即決定於原子的結合次序和化學鍵的性質；反之，通過物質性質的研究也可以闡明物質的分子結構。並且分子結構可用一定的式子來表示，這個式子既能反映物質的結構，又能反映物質的性質，因此物質的分子只能有一個特定的結構，不可能有幾個不同的結構同時並存。

2. 布特列洛夫結構理論的基本內容

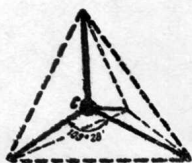
(一) 碳為四價元素，每一個原子價有一個鍵，一般用一條綫表示，因此碳的周圍必須有四個鍵，四個鍵的相互關係和對碳原子的關係都是相同的。碳的四個鍵可以與其他原子或原子團相連結。一般用平面投影式表示。例如甲烷的結構式：



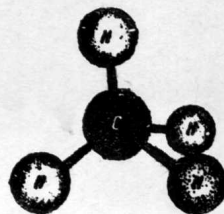
(甲烷的平面投影式)

布特列洛夫很早已建立了分子結構的立體觀念，原子的排列並不是平面的，而是立體的，後來經范特荷甫和萊貝爾二氏發展了立體化學。上例甲烷的結構式是投影式，雖然是平面的，但仍有立體排列的意義。因此，平面投影式即是將物質的立體結構模型，投射於平面上所表示的式子。碳的立體結構的表示方法，一般用正四面體的結構表示。碳原子在正四面體的中心，它的四價由中心引向四面體的頂點，其中價鍵互相間所成的角等於 $109^{\circ}28'$ 。如第五圖所示。

在有機化學中，為了更清楚地研究分子中原子的空間排列情況，常用分子模型，如第六圖所示。



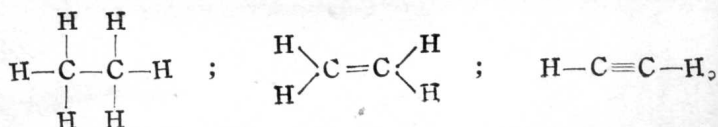
第五圖 碳原子的正四面體模型



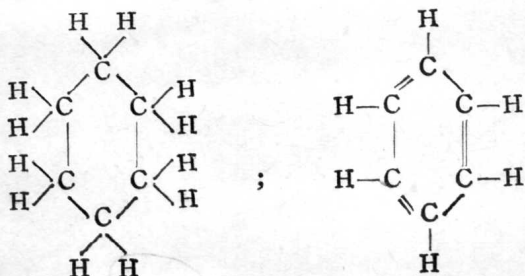
第六圖 甲烷的分子模型

(二) 碳原子本身可以用一價、二價、三價互相連結，同時也可以用鏈或環的形式互相連結。例如：

(1) 鏈的形式



(2) 環的形式



布特列洛夫貫徹了唯物主義的思想，他的化學結構理論與那些唯心主義學者所主張的學說有着本質的不同，他真實地反映了客觀所存在的物質的分子結構。並且這個理論經過多年實踐的考驗，證明它是符合於客觀事實的。由於創立了化學結構理論之後，有機化學以及有機合成工業才有可能迅速地發展。因此布特列洛夫的有機化合物結構理論為研究有機化學的理論基礎。

但是，近些年來在英美資本主義國家裡盛行一種極端有害的「共振論」和「中介論」，二者的本質是相同的，都是唯心主義在有機化學中的反映。企圖破壞以唯物主義為基礎的分子結構理論。例如「共振論」利用數學的方法，引出一個分子可用多個結構式來表示，而這些結構式中的任何一個都不反映分子真實的結構，只有多結構式的共振才表示分子的結構。例如按照「共振論」的說法苯有 42 種結構在共振着，蔥有 429 種結構在共振着。這種觀念是和布特列洛夫的結構理論相對立的，根據布特列洛夫的理論，一個分子只有一個一定的結構式。顯然無論是「共振論」或是「中介論」，它們與唯物主義沒有任何共同的地方，而是唯心主義的。因此它們不可能真實地反映客觀的事實。純粹是一種投機、虛構、主觀臆造的結構式，當然要被人們所拋棄而遭到完全的失敗。

只有用唯物主義的觀點去認識物質的分子，才能把分子看成是完整統一的東西，真實地反映了分子結構。所以只有布特列洛夫的結構理論才是真正的科學理論。

第八節 有機化合物電子學說的簡單概念

1. 碳元素的性質

如前所述，在一切有機化合物中皆含有碳元素。有機物分子中化學鍵的本性主要決定於碳元素的性質。從週期表上看，碳是第四類的主族元素，在第二週期的中央，恰好在負電性大的鹵素與負電性小的鹼金屬之間，因此它沒有強烈得失電子的作用。由於以上的理由，碳和其他元素的原子不是以得失電子為主要方式，而是以電子共佔的方式相結合的。因此有機分子的化學鍵除少數外經常表現為共價鍵，在有機化學中常遇見共價鍵的化合物，這一點與在無機化學中常見的離子化合物是不同的。因此在本節中重點解釋共價鍵的問題，對於電價鍵則從略。

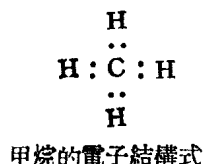
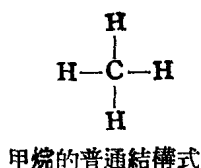
2. 有機物分子中常見的化學鍵

在有機物分子中常見的化學鍵為共價鍵，但是由於在共價鍵中，有的表現是極性的，有的表現是非極性的，也有的其共佔電子對與一般的共價鍵不同。因此為便於講解起見，我們分成共價鍵和配價鍵兩種，列舉如下：

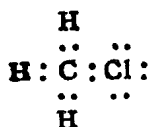
(1) 共 價 鍵

以共佔電子對的方式，原子間所形成的化學鍵，叫做共價鍵。

例如甲烷的電子結構式，碳的最外電子層有四個電子，氫的電子層有一個電子，一個碳原子與四個氫原子結合是以四組共佔電子對構成了甲烷的分子。每組電子對的構成均為碳原子與氫原子雙方供出的電子。我們普通所用的結構式並不是電子式，因為用起來很麻煩，但是要曉得普通結構式中的一個價標即是表示一對電子，例如甲烷的結構式：



上例甲烷分子中不含有極性鍵，但是有一些有機物的分子中含有極性鍵。例如，氯甲烷中的碳與氯所構成的鍵，當負電性彼此相差較大的氯和碳相互作用時，在負電性較大的氯原子附近的電子雲密度要比負電性較小的碳原子為大，也可以說碳與氯之間的共佔電子對是靠近氯原子的。因此氯原子某些程度上顯負電性；而碳原子顯正電性。二者之間的化學鍵為極性鍵。例如氯甲烷的電子結構式：



在以後的學習中常常遇到一些有極性鍵的原子團，如羥基（—OH），羧基（—COOH）等。

(2) 配價鍵

配價鍵也可看爲是共價鍵的一種，因爲它也是由共佔電子對所構成的，但是這個共佔電子對與上述的共價鍵有所不同，不是由雙方的原子平均供出，而是由某一方供出而雙方共佔。這樣形成的共價鍵特稱爲配價鍵。例如氯化三甲銨的分子結構：



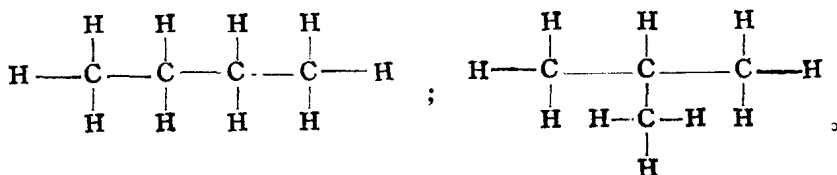
式中的「×」號表示氮原子的價電子，「·」號表示碳原子的價電子。

第九節 有機化合物的分類

有機化合物的種類繁多，因此進行學習有機化學時必須有一適當的分類方法。普通可分爲以下兩大類：

1. 直鏈化合物

直鏈化合物的分子結構是由碳原子以鏈狀的型式構成的，因爲天然產的脂肪是最早知道的直鏈化合物，所以直鏈化合物又叫做脂肪族化合物。例如直鏈化合物中正丁烷和異丁烷的結構：



直鏈化合物又可分爲烴（飽和烴和不飽和烴）、烴的鹵素衍生物、醇、醛及酮、羧酸等等。

2. 環狀化合物

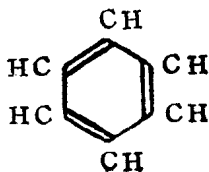
環狀化合物中有碳環化合物和雜環化合物兩種。

(一) 碳環化合物

碳環化合物的分子結構是由碳原子以環狀的型式構成的，它們又可分爲芳香族化合物和脂肪族芳香族化合物。

(1) 芳香族化合物

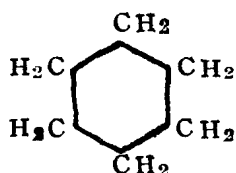
芳香族化合物中最簡單者爲苯，其結構式如下：



芳香族化合物中又分為芳香族烴、酚、醇、醛、酮及酸等等。

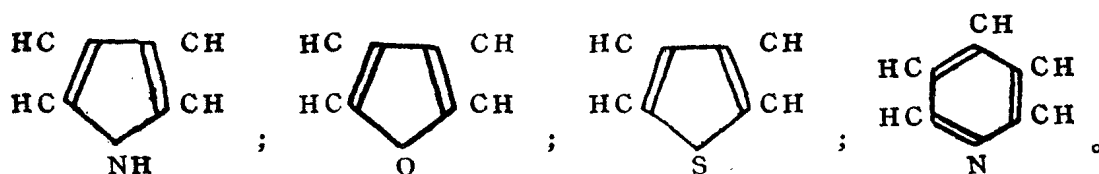
(2) 氫化芳香族化合物

氫化芳香族化合物中最簡單者為環乙烷，其結構式如下：



(二) 雜環化合物

雜環化合物分子結構的環，不僅由碳原子所組成，而且還有氮、氧、硫等元素的原子所組成。一般常見的有五員和六員雜環化合物。例如，吡咯、呋喃、噻吩、和吡啶的結構：



直 鏈 化 合 物

第二章 碳氫化合物 (烴)

I 飽 和 烴

- 第一節 飽和烴的概述
- 第二節 自然界的飽和烴
- 第三節 烷屬烴的性質
- 第四節 烷屬烴的代表物

II 不 飽 和 烴

- 第五節 不飽和烴概述
- 第六節 烯屬烴的性質及其代表物
- 第七節 炔屬烴的性質及其代表物
- 第八節 多烯烴

III 烴的鹵素取代物

- 第九節 烴的鹵素取代物概述
- 第十節 烴的鹵素取代物的化學性質
- 第十一節 烴的鹵素取代物的代表物

※ ※ ※

I 飽 和 烴

第一節 飽 和 烴 概 述

1. 飽和烴的定義

由碳氫二元素組成的化合物，在其分子中碳與碳之間都是以單鍵結合的，碳的其他價皆被氫原子所飽和的烴類，叫做飽和烴，也稱烷屬烴。飽和烴可分為兩類，即直鏈飽和烴和環狀飽和烴，現在僅講直鏈飽和烴，因為環狀飽和烴又屬於碳環化合物，所以留在以後講解。

2. 烷屬烴的同系列

屬於烷屬烴的化合物很多，在此僅就幾種簡單的烷屬烴來分析它們的結構式和組成。今舉最簡單的幾

烷屬烴為例：

甲烷	CH_4
乙烷	CH_3-CH_3 ；
丙烷	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ；
丁烷	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 。

上例所表示的結構式都是簡單結構式，這是有機化學中通常使用的式子，因為要把價標都畫出來是非常麻煩的，所以用簡單結構式代替平面投影式。

我們從四個烷屬烴的簡單結構式中，可以看出它們彼此組成上的關係。乙烷是甲烷的四個氫原子中的任何一個被「 $-\text{CH}_3$ 」取代而構成的化合物，在組成上乙烷比甲烷增加一個「 CH_2 」原子團。丙烷是乙烷的六個氫原子中的任何一個被「 $-\text{CH}_3$ 」取代而構成的化合物，在組成上丙烷比乙烷增加一個「 CH_2 」原子團。以下丁烷、戊烷、己烷、庚烷等關係依此類推。

甲烷和丙烷的關係，丙烷可以看為甲烷中的任何一個氫原子被「 $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 」取代而構成的化合物，在組成上丙烷比甲烷多了兩個「 CH_2 」原子團。其次丁烷可以看為甲烷中的任何一個氫原子被「 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 」取代而構成的化合物，在組成上丁烷比甲烷多了三個「 CH_2 」原子團。

烷屬烴去掉一個氫原子所剩餘的原子團叫做**烷基**。烷基是烴基中的一種，烴基則是所有的烴分子去掉一個氫原子剩餘的原子團。烷基一般可用「 R 」表示。上面的「 $-\text{CH}_3$ 」是甲基、「 $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 」（也可寫為 $-\text{C}_2\text{H}_5$ ）是乙基、「 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 」（也可寫為 $-\text{C}_3\text{H}_7$ ）是丙基，這幾個基都是常用的**烷基**，尤其是甲基和乙基。這些基與無機化學中的根不同，它們不能長時間游離存在，只能在反應過程中出現，它們都是一價的基，起着一價原子的作用。

如果以**烷基**為基礎，乙烷可看為甲基與甲基相結合的物質，丙烷可看為乙基與甲基相結合的物質。其他丁烷、戊烷等可看為相應的丙基、丁基與甲基相結合的物質。

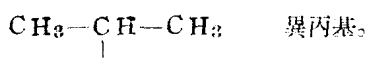
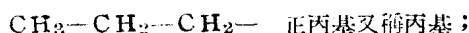
從上面的例子可以看出，當一個簡單烷屬烴分子中的氫原子被甲基取代逐漸構成有較長碳鏈的化合物。在這一連串的化合物的分子裡，每上下兩個相鄰的化合物，其組成之差都是 CH_2 。凡是化合物的組成成分相同而相鄰化合物的組成的差是 CH_2 時，這些化合物即構成了**同系列**。上例中的甲烷、乙烷、丙烷、丁烷等即是烷屬烴的同系列。「 CH_2 」原子團即是同系列中的系公差。在同系列中的化合物互相稱為同系物。

每一同系列中所有的化合物之間，彼此在組成上存在着一定的依賴關係，因此烷屬烴可以以通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 表示。隨着系公差 CH_2 的增加，同系物的性質也隨着改變（見本章第三節），這就是由量變到質變的辯證法則的例證。因此恩格斯在自然辯證法中寫道：「在普通的石臘屬的化合物中，最低級的是甲烷， CH_4 ；在這裡碳原子的四價是被四個氫原子所飽和。第二種，乙烷， C_2H_6 ，有互相聯結的兩個碳原子，其自由的六價被六個氫原子所飽和。以下依據代數學的公式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ，便有 C_3H_8 ， C_4H_{10} 等等，所以每次增加一個 CH_2 ，便形成一個與以前的物體在質上不同的物體。」（自然辯證法，1955 年人民出版社版第 43 頁）。

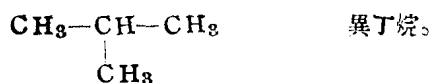
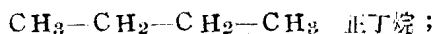
3. 烷類同分異構現象

甲烷和乙烷的分子中碳上所結合的氫原子都是相同的，因此它們分子組成中丟掉一個氫原子時，只能產生一種甲基和一種乙基，這也說明了一個甲基再和一個甲基結合只能構成一種乙烷，一個乙基再和一個甲基結合也只能構成一種丙烷，由此可見，甲烷、乙烷、丙烷只有一種。

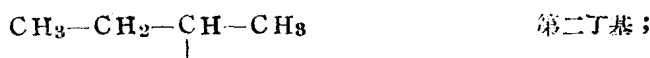
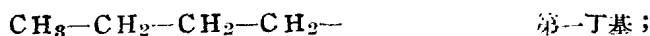
但是由丙烷丟掉一個氫原子產生的丙基，再和甲基結合構成丁烷時，其情況則不同。因為丙烷分子中三個碳上結合的八個氫原子有兩種不同的情況，兩端的六個氫原子是相同的；中間碳上的兩個氫原子是相同的，因此丙烷分子中丟掉一個氫原子時可產生兩種丙基，例如：



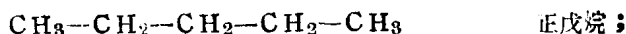
這兩種丙基再和甲基結合時，即構成兩種結構式不同的丁烷，例如：



同樣這兩種丁烷可以產生四種丁基，例如：



這四種丁基再和甲基結合而構成了結構式不同的三種戊烷，例如：



由以上的丁烷和戊烷二例中，可以了解兩種結構式不同的丁烷皆有 C_4H_{10} 之相同分子式；三種不