

有機化學

江苏工业学院图书馆
藏书章

一九五五年五月

有機化學上冊目錄

緒論

- I. 有機化學發展簡史
- II. 碳化合物的特性
- III. 研究有機化合物的過程
- IV. ВЪТМЕРОВ 結構理論
- V. 有機化合物的分類
- VI. 有機化學的展望

第一篇 無環化合物

第一章 烴

- I. 烷屬烴
- II. 烯屬烴
- III. 石油
- IV. 炔屬烴
- V. 二烯烴
- VI. 橡膠

第二章 烴的鹵代物

- I. 一鹵代烷
- II. 多鹵代烷
- III. 氰化物
- IV. 亞醃和鹵代物

第三章 醇

- I. 一元醇
- II. 二元醇
- III. 多元醇
- IV. 亞醃和醇

第四章 醇的無機酸醃

2 有機化學

第五章 醚

第六章 醛和酮

I 一元醛和酮

II 多元醛和酮

III 不飽和的醛和酮

第七章 羧酸

I 一元羧酸

II 羧酸的衍生物

(甲) 鹽鹵

(乙) 酸酐

(丙) 羧酸酯

(丁) 醯胺

(戊) 腈和異腈

III 多元羧酸

IV 不飽和酸

V 油脂及蠟

第八章 硝基化合物

第九章 腈

第十章 重氮化合物

第十一章 亞硫酸化合物

第十二章 有機金屬化合物

緒 論

化學之分爲無機化學和有機化學兩個部門，已有長久的歷史。在很早的時候，人們就注意到從自然界無生命的礦藏中所獲得的各種金屬，鹽類等與從動植物所得的物質在性質上有所不同。通常前者叫做無機物質，後者叫做有機物質。這就是將化學分爲無機化學和有機化學二個部門的基礎。

在一個很長的時期內，關於有機物質的研究，雖然已經積累了很多資料，但始終不能自成一個被認爲是有機物的物質。這樣，把有機化學和無機化學分別成爲兩門獨立的科學，推動有機物的研究上雖起了積極的作用；但尚極的一面，則是把有機物質和無機物質之間建立起一個似乎不可逾越的壁壘。直到十九世紀的初期，許多以前認爲必須從動植物得來的有機物質，已可從無機物質歸併而得；同時在現在所有有機物質的成份中，都含有碳元素。這樣有機化學與無機化學之間的壁壘，已不再存在；有機物質和有機化學也有了新的定義和範圍。

現在把含有碳元素的物質（習慣上可包括通常的二氧化碳和一氧化碳等）稱爲有機物質。因此，有機化學就是含碳化合物的化學。

4 有機化學

工 有機化學發展簡史

在古代人民豐富的生產經驗裡，已有了很多關於如何獲得和利用有機化合物的知識。例如從籽類的醱酵製酒，從酒製成醋，從某些植物取得染料等。然而這些並不能認為有機化學已在那時成爲一門科學。化學之真正成爲科學，是從十八世紀 Ломоносов 應用定量的方法來研究化學現象以後才開始；而有機化學之走上準確發展的道路，則是在 Бутлеров 的結構學說創立以後。

在十七世紀和十八世紀，關於有機化學傳播得最廣的學說是“活力論”。根據這學說，在生物體中作用着某種想像的生命力，沒有這種生命力就不能進行在生物體內所發生的化學反應，也就是說有機物質可能在生物體外合成。瑞典的科學家 Berzelius 在他的有機教科書(1827)中寫着：“生命力處於無機元素之外——從何而來，如何而去，完全是不可思議的”。

活力論的觀點，無疑的要阻碍有機化學的發展，使人們覺得對於有機物質完全處於無能爲力的狀態。

隨着十八世紀資產主義的興起，要求生產力的發展；這也就需要精確而真實的科學的發展。資產主義和封建制度的鬥爭，不僅發生在政治和經濟的範圍內，同時也反映在自然科學的領域內。反動的活力論妨礙了生產力的發展，當新的進步的方向與之作鬥爭時，失敗的必然是反動的理論，在十九世紀初期，活力論是被打倒了。

企圖以人工方法合成有機物質，唯物主義的學者不斷地在努力着，最後終於宣告成功。Wöhler 在 1824 年合成草酸，1828 年製得尿素；Berthelot 在 1862 年合成了一系列的有機物質，其中包括脂肪；1861 Бутлеров 合成了糖類。這些合

成的成功，絕活刀以決定性的打響。

與有機合成的同時，Liebig 改進了分析方法，確定了有機物的組成，他發現所有的有機物都含碳元素，這給有機化學建立了一個新的定義，就是有機化學是含碳化合物的化學。

個別有機化合物的合成和分析，雖然為有機化學的發展建立了基礎，但還不能使有機化學成為一門科學。有機化學之走上正確發展的道路，並立足於唯物觀點的基礎上則是從 Бутлеров 的結構學說建立(1861)以後才開始的。關於結構學說的基本原理在下面說明。

有機化學的發展，以及其他科學的發展，都與社會經濟因素發生緊密的聯繫；有機化學在十九世紀中的發展，決定於工業的發展和資產主義的發展。但在二十世紀，資產主義進入獨佔的階段(帝國主義)，它不再給生產力科學創造性思想發展的餘地。科學工作和發明，祇能為獨佔剝削而服務。在思想上，也就出現了唯心的“其張論”。自從蘇聯偉大的十月社會主義革命以後，出現了社會主義經濟的體系，使有機化學走向空前未有的繁榮。我國在共產黨的領導下，解除了帝國主義和封建主義的束縛，有機化學和有機化學工業的進展，一日千里，其巨大發展的远景，業已在望。

6 有机化学

五 有机化合物的特性

前面已经指出：有机化合物是包含碳的化合物，碳既然是週期表裡的元素之一，因此要把有机化合物和无机化合物作严格的区分是困难的。一般地讲，有机化合物有下列的特点：

(1) 反应速率慢 无机化合物之间的反应，大都以离子的方法进行，在瞬息间即可完成。可是有机化合物之间的反应不是这样，往往需要一段相当的时间，并且时常可使之停留在中间产物的生成上。

(2) 比较不稳定 和无机化合物比较起来，有机化合物亦很稳定，当加热或受其他作用时，易於分解。这就使有机化合物的研究，有时要用不同于无机化合物所用的方法。

(3) 异构现象 有机化合物的定性组成，除了碳以外，其他常见的元素祇有氢、氧等几种，但已知的有机化合物的种类已在一百万以上，而亦包含碳元素的化合物的种类祇有三万左右。由此可见有机化合物的组成，除了和^所包含的原子的数目有关外，一定还有其他原因。这里面主要的就是异构现象。

例如在十九世纪初期 Wöhler 研究异氰酸银，从分析的结果，得知相当於 $AgNCO$ 的式子；不久，Liebig 製得雷酸银，它们的组成相同，而性质各异，完全是两个不同的化合物。这就是异构现象，这两个组成相同而性质不同的物质称为异构体。

异构现象的原因，是由於在异构体中，原子联结的次序不同。例如上述的异氰酸银，是以 $Ag-N-C-O$ 的次序结合着而雷酸银则是 $Ag-O-N-C$ 的次序。异构现象在有机化合物中非常普遍，这是有机化合物所以数量众多的原因。

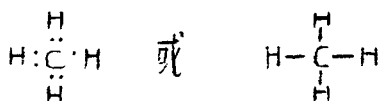
1861年Byтpеpов提出了“化学结构”这一名词，并提出结构理论的原则，异构的现象才可以理解。因此在研究有机化合物时，除了必须测定它们的定性和定量的组成外，还必须确定它们的结构式，也就是研究这些物质的分子结构。

上面所举出的关于有机化合物的特点，并不是有机化合物与无机化合物之间的绝对区别，事实上两者之间并没有明显的界限；例如同上面所说的反应速率慢和比较不稳定的性质，既不是所有的有机化合物都是这样，也不是在无机化合物中就不可能有这些性质。再如异构现象，在无机化学里也不是特别的东西。但同上面所说，也不能就理解为有机化合物和无机化合物之间没有任何区别。固然两者却服从同样的化学规律，但它们在不同的条件下起着反应的。

碳原子的电子结构——根据八电子的学说，位于周期表左面的元素，易于失去电子而变成阳离子；位于周期表右面的元素，易于取得电子而变成阴离子。例如钠与氯结合变成氯化钠时，钠原子失去一个电子变成阳离子，氯原子取得一个电子变成阴离子，这些离子之间发生静电引力而生成电键。碳元素属于第四族，位于周期的中央，一般不能生成四价的阳离子，也不能生成四价的阴离子，因此不能生成离子化合物。

但是碳能以共价键的形式组成化合物；例如碳原子和四个氢原子结合时，碳原子的四个外层电子，每个都和一个个氢原子的电子配对，这样就生成碳和氢的共有电子对，它们同时参加两个原子稳定的外层电子层——这就是价键，它们不被电离。这样的分子结构习惯上可表示为：

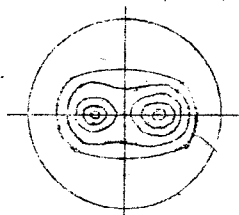
8 有机化学



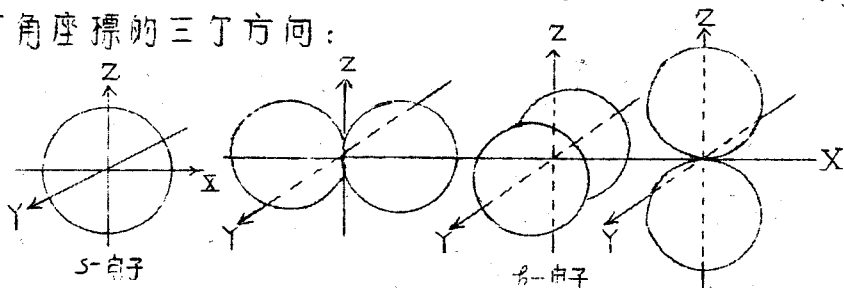
在元素符号间的两点，表示两个电子，相当于结构式中的短线。

实际上电子当然并非不动的点，而是在不停的运动着，所谓形成“电子云”。电子云中电子的密度并不是均匀的。用两点表示两个电子只是抽象的符号。

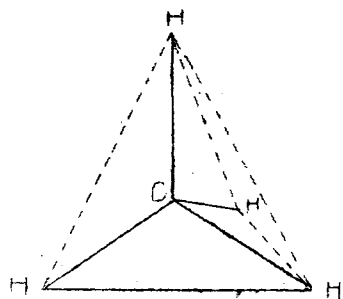
当两个原子结合成化合物时，电子云的分布有了变化，但总是趋向于使整个体系达到能量最低，也就是最稳定的状态。例如最简单的氢原子它有一个电子按一个轨道成对的电子。当两个氢原子互相靠近时，它们的电子云互相重叠产生由两个氢原子核和两个成对电子所组成的系。这两个电子互相作用产生一个稳定的体系：



根据量子力学的原理，碳的外层的几个电子可以分成两个副族：其中两个是s-电子，六个是p-电子。s-电子的电子云密度以球面对称而分布，所以它们的轨道在空间没有特定的方向。p-电子的轨道则有固定的方向，电子云的切面具有“8”字的形状。三个这样轨道的方向，相当于直角坐标的三个方向：



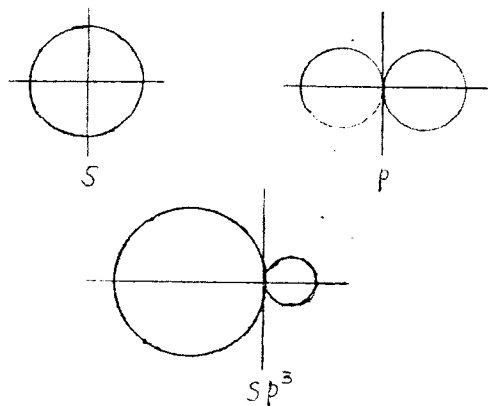
按照这样的看法，似乎碳的四价是不同的；但从已知的化学事实^{和物理的}，碳的四价必须是完全相等的。Vant Hoff 和 Le Bel 根据化学的事实，早就指出碳的四价不在同一平面上，而必需在空间平均分布；譬如 CH_4 分子，可用一丁四面体来表示，碳原子位于四面体的中心，四丁顶点



是氢原子，这样，四丁氢原子都环绕着碳原子，而每一丁氢原子对其余三丁氢原子都处于完全相同的位置。

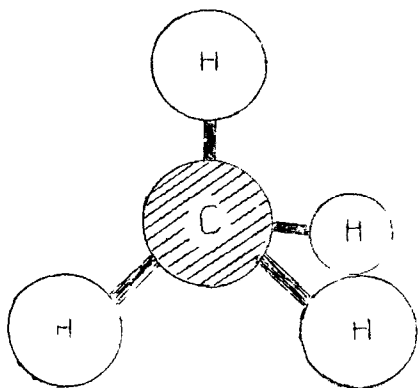
量子力学的进一步计算，也完全符合这些事实：上面说过， s -电子和 p -电有不同的分布方向，但最低能量的计算，当碳原子的

四丁价电子的轨道按照四面体的轴向排列时，它们的位置最稳定。从量子力学的术语来说，就是 s -电子和 p -电子发生杂化，生成 sp^3 混合电子，这混合电子所产生四丁定向键之间的角度是 $109^\circ 28'$ ，也就是相当于四面体的轴向。 sp^3 电子云的形式可表示如下：

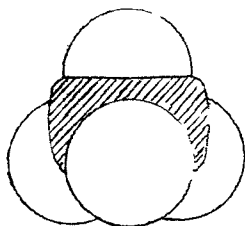


10 有机化学

在教室中作原子立体概念的示范时，通常用有颜色的木球代表原子，用木棒把它连接起来。一般用黑色球代表碳原子，用黄色球代表氢原子，例如 CH_4 的模型如下：



这种模型，只说明原子的相对排列，但并未表示原子的大小和原子间的距离，更没有显示电子云重叠的情形。较新的模型，则已注意到这些问题。譬如 CH_4 的模型有下列的形式：



四 研究有机化合物的过程

有机化合物的来源——在动物、植物和微生物的有机体中，不断地在产生着各种有机化合物。人类远在有史以前，从生产的实践里，就知道利用天然的有机物质。后来知识逐渐累积，产生了有机化学。特别是推翻活刀论以后，用合成的方法来制造有机物质变成日益重要，并逐渐进入工业领域。应用于合成的原料除一部分仍取自动植物外，主要的像从矿产的煤和石油。我国一方面固然有丰富的动植物资源，在地下煤和石油的储量也非常丰富。这给我国有机化学工业的发展提供了必要的保证。

有机物质的分离和纯化——在研究任何有机化合物之前，必须要分离以及纯化至可靠的纯度。在自然界中，固然很少化学纯的有机物质存在；在合成产物中，它或多或少带有杂质。一般说来，有机物质的分离和纯化，特别是天然产物，通常都不很简单；在这里我们只能就最简单的情形，作典型性的叙述。

(1) 液体 因为每个液体都有一定的沸点，所以可以用蒸馏的方法把液体从混合物中分离出来。在蒸馏的同时，观察液体的沸点，是否稳定，即可推测液体是否纯粹，有些液体在加热到沸点时发生分解，则可利用液体的沸点随压力而降低的原理，在减压下，也就是在较低温度进行蒸馏。

(2) 固体 分离和纯化固体的方法主要是利用固体在不同溶剂中的溶解度。要从混合物中分离某一种固体时，可选择适当溶剂，使能溶解这一固体而不溶解杂质，这样就可以进行提取。进行重结晶时，要选择一种对这个固体热时溶解度大而冷时溶解度小的溶剂，加热使之溶解，冷时结晶即

12 有机化学

慢慢折曲，而雜質仍留在熔液裡。

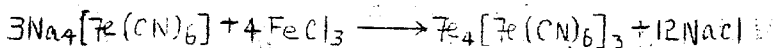
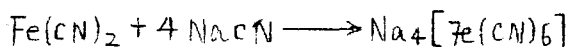
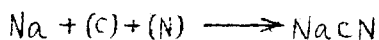
純粹的固体，加热到一定的温度时就熔成液体，这一温度叫做熔点。固体化合物中若有杂质时，熔点往往降低，所以可以用来测定有机化合物是否纯粹。两种化合物是否相同，可以测定它们的混合熔点，如果混合熔点不变，即表示两者是相同的化合物。因为不同的化合物混在一起，就相当于含有杂质，熔点必将降低。

定性分析——当有机物纯化后，即可进行研究它的元素组成，也就是定性分析。首先要确定的是这一物质是否是有机物，也就是是否含有碳；次之，再测定其他元素，有机物中常见的是氢、氧、氮、硫和卤素等。

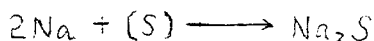
(1) 碳和氧的测定 测定碳的最简单的方法，是加热氧化的试验。将试验的物质，放在瓷坩锅中或铂片上加热；若其化变黑，再着火烧去，即表示有碳。

这个方法，亦适用于易挥发物质。在这一情形，则可加入氧化铜一起加热，氧化铜把有机物氧化成二氧化碳和水（从有机物的氢而来），二氧化碳可用氢氧化银生成沉淀来证明；水的存在可用无水硫酸钠的变蓝色来证明。

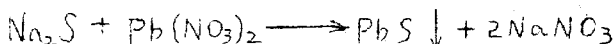
(2) 氮的测定 最简单的方法是把试验和一小块金属钠共熔——钠熔法。这样，有机物即被分解，金属钠与氮和碳结合成氰化钠。用水浸后，过滤，在浸出液内加少许硫酸亚铁和三氯化铁，加盐酸酸化。假设试样中含有氮，即生成普鲁士蓝，经过的反应式如下：



(3) 硫的測定：同上圖一樣進行鈉熔，如試樣中含有硫，則和鈉化合物成硫化鈉：



用水浸出，加硝酸鉛溶液即得硫化鉛的沉澱。



(4) 鹵素的測定 把試樣溶於酒精中，加入鈉塊，鈉和酒精作用放氫。這新生態的氫把有機物中的鹵素置換出來，生成鹵化氫，後者和過量的鈉反應，得到鹵化鈉的溶液，這樣，再加硝酸銀就可檢驗鹵素的存在，並可製無機分析的方法來區別氯，溴，碘。

鹵素測定的更簡單的方法，是把一根銅絲在火酸上燒紅至不再呈綠色火酸，然後蘸少許試樣，再放在火酸內，若有鹵素存在，則火酸又呈綠色。這一方法非常靈敏，但不能區別是那一種鹵素。

(5) 對於氧沒有適宜的定性方法。通常氧的存在，是由定量分析的結果來判斷。假如元素分析的誤差小於 100 時，則所餘部份就是氧的份量。

定量分析——在這一課程中，關於有機物的定量分析，我們祇能作一簡略的敘述。

(1) 碳和氫的測定 稱一定量的樣品，放入裝有氧化銅並燒到紅熱的燃燒管中，然後通入氧氣，使有機物全部氧化成爲二氧化碳和水。二氧化碳和水被氧氣帶入稱準的氯化鈣和氫氧化鉀吸收管，前者吸收水，後者吸收二氧化碳。吸收管所增加的重量即相當於水和二氧化碳的重量，從這些數字即可計算試樣中碳和氫的百分率。

(2) 氮的測定 和碳、氫的測定法相似，將樣品在燃燒管中和氧化銅共熱，但不通入氧而僅入二氧化碳。試樣中

14 有机化学

的氮在这一情形下分解成氮氣。燃燒後的氣體通过氫氧化鉀的濃溶液吸去二氧化碳後，量剩下的氮氣的体积，即可計算氮的百分率。

(3) 鹵素的測定 所用的方法和定性試驗的相同。即將樣品在酒精溶液中與鈉作用，所生成的鹵化鈉用無機定量的方法來測定。

關於其他元素的測定，我們這裡不再詳述。在近代有机化学的研究中，由於許多產物非常難得，Prey¹進一步發展了微量分析，使所用的樣品，減少到2-5毫克，即可進行分析。現在實際上應用的定量分析，多數是微量分析。

實驗式和分子式的確定——根據定量分析的結果，即可按一般方法推得實驗式，再從分子量的測定來推得分子式，這些和無机的情况大致相同。

有机化学中比較特殊的問題是結晶式的確定。關於這一問題，一方面需要了解這一化合物的物理性質和化學性質，另一方面還必需以結晶理論作基礎。具体的情形將在講述結晶理論以後再談。

IV Бутлеров結構理論

在 1861 年 Бутлеров 發表了他所創立的有机化学結構理論，有机化学發展史上是一了重大事件。像 Менделеев 的週期律对无机化学一樣，Бутлеров 的結構理論把當時分散的關於有机物質的知識，歸納成有系統的知識，並且預言了各種各類物質的存在，這些預言以後一一都被証實。所以可以說科学的有机化学，自 Бутлерov 的結構理論發表以後才開始。

Бутлеров 結構理論的基本概念如下：形成有机物質的各個原子，都是按照一定的次序，互相联系着，每一原子都有一定的化学親和力，當一了原子和另一原子結合時，都消耗了一部份親和力。原子中各原子結合的狀況，叫做該原子的結構。物質的物理性質和化學性質，決定於原子的結構。因此，研究了某物質的性質後，即可決定原子的結構。這種結構並可用一了一定的式子來表示。

Бутлеров 結構理論的概見是唯物的，肯定了去認識原子中原子間相互結合情形的可能性，嚴重地打害了有些人認爲原子結構不可知的唯心观点。

Бутлеров 結構理論的基礎，是建立在下面的認識上的

(1) 碳原子普遍是四价的、碳的四价的概見，現在我們很容易接受，但在當時是不清楚的。假定氢的原子价是一（當時稱爲一了单位的化学親和力），從碳和氢的化合物 CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 等看來，似乎碳的原子价是变動的。Бутлеров 在肯定碳是四价的基礎上，建立結構學說，很清楚地闡明這些化合物的結構，這在下面就要提到。

(2) 碳的四了价是相等的 前面我們已經介紹过碳原子的立体概見，可以用正四面体來表示，碳的四了价無疑的