

江蘇省师范專科學校交流講義

有机化学

(初稿)

一九六一年六月

序 言

这部教材是由苏州师專、南通师專、鎮江师專、淮阴师專、鹽城师專的部分化学教师編写的,作为师范專科学学校理化科或生化科有机化学課程試用教材之用。

目前本省师范專科学学校的理科一般都开设双科,在有机化学方面仅学习这一門基础課程,而它的教学時間又較少,因此这門課程的教材必須以較短的篇幅介紹比較完整的有机化学基础知識。

本教材在內容的安排上是以布特列洛夫化学結構理論为基础,以官能团为体系,把脂肪族化合物和芳香族化合物結合在一起,突出有机化合物結構和性質之間的关系。同时,突出重要的个别化合物,即通过重要的个别化合物的学习来認識整个一类化合物的性質。为加深和提高基础理論知識,密切联系生产实际,并适当反映现代有机化学的新成就,本教材將近代电子理論安插在有关章节內,并把有关工农业生产的有机化学教材立成了專章。

本教材分上、中、下三册,除緒論外共分二十章。第一章至第十一章介紹有机化合物母体烴类和它的衍生物以及杂环化合物,这些都是有机化学的基础知識。第十二章至第十四章介紹元素有机化合物和几类重要的天然有机化合物。第十五章至第十九章把有机化工原料的来源和綜合利用、高分子化合物、藥物、农藥和植物生長激素、染料等立成專章,这內容說明有机化学在国民經济和国防上所起的重要作用,适当反映有机化学的新成就和指出目前的发展方向。第二十章介紹有机化合物的鉴定和研究方法,通过这一章的教学,使学生获得有关这方面的基础知識,并初步了解有机化学一般文献的概要,为今后从事实际工作准备更好的条件。

本教材分大小两种字体編排,大字部分系本教材的基本內容,教师可作比較詳細的讲解,小字部分可以結合具体情况作适当的精簡,或选择一部分講授,或給学生作課外閱讀資料。

这部教材編写时,曾經南京大学化学系指导和审閱,但限于編者水平,又因時間匆促,定还有不妥之处,希望使用这部教材的教师不断提出批評意見以作进一步的修改。

江苏省师范專科学学校有机化学教材編写組

一九六一年五月

上册目录

序 言

緒 論

§ 0—1	有机化学的研究对象、发展簡史和今后趋向	1
§ 0—2	有机化合物的特点	3
§ 0—3	有机化学在国民經济和国防上的重要性	4
§ 0—4	我国在有机化学方面的成就	4
§ 0—5	有机化合物的天然来源及其利用	6
§ 0—6	研究有机化合物的一般步骤和方法	7
	一、提純	7
	二、元素分析	7
	三、实验式、分子量和分子式的确定	8
	四、異構現象的存在和确定結構式的必要	8
§ 0—7	有机化合物的結構理論	9
	一、凱庫列和柯柏的工作	9
	二、布特列洛夫的化学結構理論和它的进一步发展	10
§ 0—8	有机化合物的分类	12
	一、按照碳的骨架分类	12
	二、按照官能团分类	13
	习 題	15
	参考資料	15

第一章 鏈 烴

§ 1—1	烷烴	16
	一、甲烷	16
	二、甲烷的同系物	20
§ 1—2	烯烴	30
	一、烯烴的結構、同分異構和命名	30
	二、烯烴的来源和制备	33
	三、烯烴的物理性質	35
	四、烯烴的化学性質	36
	五、乙烯和丙烯	40
§ 1—3	炔烴	41

二、乙炔的同系物.....	45
§ 1—4 二烯烴.....	47
一、丁二烯.....	48
二、異戊二烯.....	53
习 題.....	53
参考資料.....	54

第二章 环 烴

§ 2—1 脂环烴.....	55
一、物理性質.....	56
二、化学性質.....	56
三、張力学說和无張力学說.....	58
四、环己烷.....	60
§ 2—2 單环芳烴.....	61
一、苯.....	62
二、甲苯.....	72
三、苯乙炔.....	74
四、苯环上的取代規律.....	74
§ 2—3 联苯和多苯代脂烴.....	81
一、联苯.....	81
二、三苯甲烷.....	81
三、六苯乙烷和三苯甲基.....	83
§ 2—4 稠环芳烴.....	84
一、萘.....	84
二、蒽.....	91
三、菲.....	94
四、其它稠环芳烴.....	95
习 題.....	97
参考資料.....	98

第三章 鹵代烴

§ 3—1 鹵代烴的同分異構、分类和命名.....	99
§ 3—2 鹵代烴的制备.....	101
一、由醇制备.....	101
二、烴类的鹵化.....	102
三、芳烴的氯甲基化.....	104
§ 3—3 鹵代烴的物理性質.....	105
§ 3—4 鹵代烴的化学性質.....	107
一、和金屬的反应.....	107

二、取代反应	108
§ 3—5 卤代烃的活泼性	109
一、伯、仲、叔卤代烃的活泼性	110
二、乙烯式、丙烯式和孤立式卤代烃的活泼性	110
三、多卤代烃的活泼性	112
四、卤代烃活泼性的测定	113
§ 3—6 取代和消去反应的历程	113
一、取代反应的历程	113
二、消去反应的历程	116
§ 3—7 重要化合物	117
一、氯甲烷和溴甲烷	117
二、氯乙烯和氯苯	117
三、3-氯丙烯-[1]和苄氯	118
四、二氯甲烷、三氯甲烷、三碘甲烷和四氯化碳	118
五、1,2-二氯乙烷	119
习 题	120
参考資料	120

第四章 醇 酚 醚

§ 4—1 醇	121
定义、分类和命名	121
一、醇的制备	122
二、醇的性质	124
三、重要化合物	127
§ 4—2 酚	129
定义、分类和命名	129
一、苯酚	130
二、甲苯酚	134
三、漆酚	134
四、萘酚	135
五、苯二酚	135
六、苯三酚	137
§ 4—3 醚	138
定义、分类和命名	138
一、醚的制备	139
二、醚的性质	140
三、醚的用途	142
习 题	144
参考資料	145

第五章 醛 酮 醌

	醛、酮的定义、分类、命名和反应特点.....	146
§ 5—1	醛.....	148
	一、乙醛.....	148
	二、甲醛.....	153
	三、三氯乙醛.....	155
	四、丙醛.....	156
	五、苯甲醛.....	158
	六、水杨醛.....	160
§ 5—2	酮.....	161
	一、丙酮.....	161
	二、苯乙酮.....	164
	三、二苯甲酮.....	166
§ 5—3	醛、酮性质的比较.....	166
§ 5—4	羰基加成反应的历程.....	167
	一、加氢氰酸.....	167
	二、醇醛缩合反应.....	167
§ 5—5	烯酮.....	168
§ 5—6	醌.....	170
	一、苯醌.....	170
	二、蒽醌.....	173
	习 题.....	174
	参考資料.....	175

緒 論

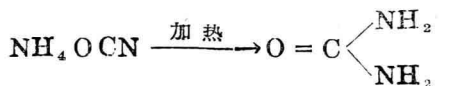
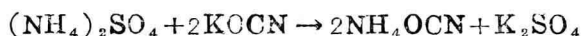
§ 0—1 有机化学的研究对象、发展簡史和今后趋向

当我们开始研究一门科学的时候,首先应该知道这门科学所研究的对象是什么?

化学是研究物质及其变化的科学。有机化学是化学科学中的一个部門,就研究的对象来说,有机化学和无机化学是两个并行而又有密切联系的学科。它们研究的对象是物质世界的两个部分,分别称为有机物质和无机物质。

在十七世紀的七十年代里,当物质最先被分为有机和无机两个类别时,人們尚不認識物质世界的統一性。当时人們認為生物体内的物质是借助于一种神祕的所謂“生命力”而生成的,因此把这些物质称为有机物质,而把那些毋需借“生命力”来生成的物质称为无机物质。当时所謂的“生命力”是神祕的,是人們无法掌握的,这样就等于解除了化学工作者的武装,使当时的化学工作者不再去进行制备有机物质的研究。以这种在事实上毫无根据的在哲学上是唯心的“生命力”来区分物质,將物质世界划分为无法統一的两个部分,这样的非統一的錯誤观点曾長期統治了人們的思想,直到十九世紀的三十年代才改变。

在 1828 年,德国化学家武勒发现了如下的反应:



氰酸銨

脲或称尿素

武勒的原意是想制备氰酸銨,但是結果制得了脲。脲是人体新陈代謝的产物,是在生物体内制造出来的物质,而武勒却用无机物质(硫酸銨和氰酸鉀)在生物体外制成了它。武勒的这个有历史意义的合成,說明了物质世界的統一性。由于这个反应以及其它具有同样意义的反应的发现,使有机物质和无机物质划分的意义起了本質上的变化,同时也有有力地証实了有机物质的生成是受一般的物理和化学定律所支配和制約的。

生命力学說企图把科学导入唯心的不可知論的泥坑中去,使有机化学不成其为科学,并阻碍了人們对有机化学的了解,認為有机物质高深莫测,使有机化学的发展一度受到了限制。但在所有的唯心主义和唯物主义的斗争中,胜利永远是屬於唯物主义的。生命力学說的締造者和支持者尽管詭辯也挽救不了其为历史所遺棄的命运。到今天,虽然誰也不再認為由于脲是生物体内的排泄物,而无法在生物体外合成。可是反动的現代資產階級“学者仍然支持和庇护那些唯心的学說,企图使它复活,他們竟公然宣称:生命的实質是一种非物质的“本質”,一种特殊的超自然的“活力”。偉大的哲学家恩格斯曾运用唯物主义辯証法分析了当时所有的自然科学資料,对于生命的实質提出了严格的科学涵义。他写道:“生命是

物質運動的一種形式,並且不是任何物質的運動形式,而是一種特殊組成的物質——蛋白質的運動形式”。現代科學的進展証實了恩格斯的學說。毫無疑問,在不久的將來,隨着蛋白質合成的解決和生命起源的闡明,將會徹底打垮唯心主義的最後巢穴。

有機化合物都含有碳。這一個事實從十八世紀的七十年代起,就已被人們所注意了。當時法國化學家拉瓦錫建立了燃燒分析法,使有機化合物在組成上普遍都含有碳的這一個事實得以証實。由於有機化合物的這一個元素組成上的特點,即使在武勒合成了脲之後,人們仍然把它們歸為一類,稱為有機化合物,但是它的涵義已經起了本質上的變化。從這時起有機化合物是指含碳化合物而言的,實際上應該是碳氫化合物(烴)及其衍生物。因此,有機化學的正確定義是“碳氫化合物(烴)及其衍生物的化學”。有機化合物在特性上雖有不同於無機化合物之處,但本質上沒有什麼不同,只是在組成上有所區別。有機化學所以成為一門獨立的科學,主要是由於有機化合物數量多,而且在特性上自成一類的地方很明顯。然而有些含碳化合物,如碳的氧化物、碳酸鹽等和典型的無機化合物極相類似,因此仍把它們列在無機化學中討論。這些事實充分地說明了含碳化合物和其它化合物之間沒有一個絕對的界限。

自古以來人們即已知道怎樣利用自然界中的有機物質,而且還知道根據自己的需要作一些適當的加工改造。可是人們通過這樣的生活實踐所獲得的有關有機化合物的知識,因為缺乏理論的指導,在很長的時間內,沒有得到應有的發展。

羅蒙諾索夫在1748年最先使用天秤作為研究物質變化的儀器,為定量化學奠定了基礎,他提出了化學中一個最基本的定律——物質不滅定律,從而使研究物質變化的工作達到了成為一門科學的開始。當時,在歐洲由於生產力的不斷發展使社會走向資本主義時期。在這個時期里化學工業逐漸發展上升,并向化學理論提出了更高的要求;而化學科學隨着新理論的建立,也進入了較高的階段,對於生產的繼續發展和擴大起着更重要的作用。

在1828年之前,由於受到“生命力”唯心學說的阻礙,有機化學進展得很緩慢。在武勒合成了脲之後,有機合成才得大踏步地向前推進。俄國化學家齊寧在1842年合成了苯胺,德國化學家柯爾貝在1845年合成了醋酸,法國化學家貝泰羅在1854年合成了脂肪類物質,偉大的俄國化學家布特列洛夫在1861年又合成了糖類物質。這樣接踵而來的一些合成的成就,使有機化學更快地發展了起來。

到1861年,有機化學進入了一個更為重要的階段。俄國偉大的化學家布特列洛夫提出了第一個全面的唯物主義的化學結構理論。此後,有機化學就在這個理論的指導下更快地向前推進。

現代有機化學已和其它科學,如生物化學、生理化學、農業化學、藥物化學、食品化學以及分析化學等都有着密切的關係,並作為這些科學的基礎之一,因此,有機化學已成為一門重要的基本科學。

近代有機化學已向着以下的幾個重要方面一日千里地飛速發展着:

一、基本有機合成化學 基本有機合成化學是研究怎樣利用大量而又容易獲得的原料,如煤和石油加工的副產品、乙炔、天然氣、農林產品和副產品、無機原料(如空氣、水、礦物等)等物質來合成有機化學工業、輕工業、重工業以及國防工業等所需要的有機基本原料的科學。

二、高分子化合物化學 高分子化合物是一種新型的、應用很廣的化學材料。它不但能代替纖維、陶瓷,而且還能代替有色金屬和黑色金屬、橡膠和木材等,還可以隨着對各種材料不同的需要而研究製造出不同性能的材料來。因此高分子化合物化學的發展非常重要。

三、元素有機化合物化學 元素有機化合物中含有許多典型有機化合物所沒有的各種元素,如硅、鎂、錫、鉛、鋁、磷、砷等。在有機化合物分子中引入各種元素便成為各種不同的結構,就可得到數目眾多的

各种性質的化合物。

四、天然有机化合物化学 天然有机化合物化学是研究复杂的天然化合物，如生物硷、維生素、激素、抗菌素和萜类等物質的科学。对这些天然化合物的研究在改善卫生保健事业和提高农业生产方面都起着很大的作用。

有机化学的这些重要領域的发展，又激起了理論有机化学的发展。理論的发展也是有机化学发展的重要方面，因理論的发展可更进一步促进有机化学的各个部門和有机合成工业的发展。

§ 0—2 有机化合物的特点

一、組成和結構 由于有机化合物的数目很多，而且还在不断地增長着，目前有机化合物实际数目是难以精確地估計的，一般認為有机化合物的数量已超过一百万种以上，而已知的无机化合物仅有五万种左右。在天然有机化合物中所含的元素除碳之外一般还含有氢、氧和氮。这些化合物对人类都起着极重要的作用。

有机化合物的分子量在最大和最小的分子之間的悬殊很大。最小的分子有如甲烷(CH_4)，最大的分子則很大，每个分子可以包括一千个以上的原子。例如，血紅蛋白的分子式为 $(\text{C}_{728}\text{H}_{1166}\text{O}_{208}\text{N}_{208}\text{S}_3\text{Fe})_n$ ， n 这个数值尚未確定。

有机化合物常依其結構特点而分屬於一些不同的系列。同一系列的化合物具有同一个分子通式，例如，甲烷、乙烷等所屬系列的分子通式都是 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 。

从分子的結構上来看，有机化合物的一个特点是不同結構的化合物可以具有同一个分子式。这些化合物彼此互称为同分異構体。例如， C_4H_{10} 是代表两个不同化合物的分子式 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$ 。这种同分異構現象在有机化合物中普遍地存在着。由于同分異構現象的存在，表示一个有机化合物时必须用它的結構式。例如，乙醇的分子式为 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 。但这个分子式却代表着两个化合物 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ ，所以表示乙醇須用它的結構式 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 。

二、物理特性 有机化合物的熔点比較无机化合物的为低，一般都在 250° 以下，少数的可达 300° 左右，极个别的超过 300° 以上。

有机化合物的沸点一般也不高，这表示它們都具有相当的蒸气压。

除少数化合物，如醇、羧酸等之外，一般水溶性都很低。

一般有机化合物对热和光都不甚稳定，在空气中易变色，不易儲藏。有机化合物和空气混和时在某些情况下常易发生爆炸現象。

三、化学特性 多数有机化合物易于燃燒。有一些有机化合物的蒸气在較低温度时即能着火——着火点低。使用这些化合物时須十分注意不使它們接近火焰。

有机化合物的反应速度不象无机化合物的那样迅速，往往需要几小时甚至几天才完成一个反应。在少数情况下，反应時間甚至可以超过一年或几年以上。这些极緩慢的反应没有什么实际意义。为了催速反应的进行，一般的反应都必须加热或用催化剂。但也有一些反应进行得很猛烈，往往使反应发生爆炸現象。

有許多有机化合物的反应包括着很多步驟。一个反应过程中的这些步驟常被称为反应

历程，即反应进行的实际情况。探討化学反应的历程 不是簡單的工作，对于一般的反应來說，往往只用一个方程式表示变化的总結果，它并不表示 反应进行的具体步驟——反应历程。

有机化合物的反应一般都有副反应，因此反应的产量常难以达到理論产率。副反应的存在表示参加反应的分子能在同一情况下进行不同的反应，或是說 分子中有不同的化学鍵同时发生了变化。在某些情况下造成产量很低的原因就是由于反应物在反应过程中产生了严重的副反应之故。由于副反应在有机化学反应中的普遍性，有时在有机化合物的反应方程式中只記錄它的主要产物，而且反应方程式也可不加以平衡。

无机化合物的反应一般都是离子化合物的反应，而有机化合物的反应 則一般屬於共价鍵化合物的反应，这便是造成兩类化合物在反应上存在着区别的基本原因。在离子反应中离子是以異性相吸的作用和結合，反应就能立刻进行，而且比較容易发生。有机化合物中的化学鍵是共价的，这些化合物的反应必須包括鍵的破裂。要破裂一个鍵必須吸收一定的能量，有机化合物的反应所以比較緩慢主要就是這個因素。

§0—3 有机化学在国民經济和国防上的重要性

有机化学是許多化学工业的重要科学基础，如石油、塑料、合成橡胶、人造纖維、染料、油脂、油漆、医藥、农藥、炸藥等工业，都离不开有机化学的成就，其它又如釀造、制糖、食品、造紙、制革等工业，也都和有机化学有着密切的关系。因此有机化学工业的建立和发展，不但弥补了天然有机产物的不足，而且还制出了 各式各样的 新产品，以满足人类日益增長的需要。由合成方法所制得的許多新产品，一般是自然界中所沒有的，或者是比天然产物具有更好的品質，因而具有更好的实用价值。例如，从煤或水煤气可以制得合成汽油，从煤焦油可以制得各种染料。品質优良的塑料、橡胶代用品、合成纖維、染料、医藥、农藥等，目前都已由人工方法合成。很明显有机化学和有机化学工业的迅速发展，將使人类的物質文明不断地迅速提高。

有机化学工业和其它工业也有着密切的联系。例如，合成塑料工业和仪表制造工业有关，合成橡胶工业和汽車工业有关，合成纖維工业和紡織工业有关，合成染料工业和印染工业有关，合成炸藥工业和国防工业有关等。在农业方面，有机化学工业也提供了各种各样的农藥和生長激素，为农作物的生長創造了极为有利的条件。在交通运输和医疗卫生事业方面，同样地也不能不积极采用有机合成方面的巨大成果。总之，国民經济中的各行各业，很少甚至沒有能和有机化学或有机化学工业不发生任何联系。由此看来，有机化学在国民經济和国防上已占着絕對重要的地位，并在科学和技术的发展以及美化人們的生活中，也正在日益發揮着它的无可限量的巨大作用。

§0—4 我国在有机化学方面的成就

我們祖国不但有着悠久的历史，而且在科学文化上也是一个光輝燦爛的国家。在好几

千年以前,我們的祖先就已經从劳动中积累了許多不可多得的寶貴經驗,并不断地提高着自己的智慧,为整个人类作出了許多重大的貢獻。

下面簡要地介紹一些在我国历史上关于有机化学方面的成就:

我国在夏、商时代(公元前2205—1766年)已能酿酒。欧美各国在釀造方面的发展,是从研究和分析我国的酒药开始的。

天然染料的利用,在周朝时(公元前1122—247年)已有高度的发展。根据历史記載,当时設有專門官吏,管理漂染事宜。我国所产的靛藍,在中世紀时由阿拉伯商人大量运銷欧洲。

在西汉时(公元前206—公元25年),我国人民已发现了煤和石油,并能加以利用。这是人类历史上的重大事件之一。

我国在东汉以前就已发明造纸。东汉和帝时(公元89—105年),蔡倫总结了当时民間造纸經驗,利用树皮、魚网、麻、破布等作原料制造紙張,造纸的技术才大为改进。紙的发明,使人类有了纪录經驗和傳播知識的优良工具,因而加速了文化的发展。我国的造纸方法,从八世紀起由伊斯蘭教徒傳到大馬士革。后来又傳到地中海沿岸。十三世紀傳入法国和欧洲各地。

漆器是我国的特产。在汉朝时已达到精工細作經久不变的程度。直到今天,对于中国漆的研究,仍为各国科学家所重視。

我国在秦朝时就有关于糖的記載。到了唐朝(公元618—907年)已能制成結晶糖。这是制糖工业上的重要成就。

根据可以查考的資料,关于把有机化合物应用在医药方面的記載是很多的。三国时的名医华佗,常利用麻醉剂以进行外科手术。各种药草的采用,在我国有着悠久的历史。应该特別指出的是我国明朝的药學大师李时珍,对于研究天然藥物作出了偉大的貢獻。他化了几近三十年的精力和時間,参考了八百余种書籍,又經過了实物的考察,写成了一部“本草綱目”。这是世界上的第一部藥物名著,現已翻譯成許多国文字,对于医学的发展起着十分巨大的作用。

但是,由于我国过去曾長时期地处于封建社会,很多发明和創造并没有得到应有的重視,劳动人民的智慧被埋沒着,生产力发展得非常弛緩,所以在一个漫长的年代里,我国的科学几乎处于停滯不前的状态。

从十九世紀中叶帝国主义入侵以来一直到解放以前,我国社会又長期地处于半封建半殖民地的状态,百年来受尽了帝国主义、封建主义和官僚資本主义三座大山的压迫和殘酷的剝削,严重地阻碍了我国生产力的发展。在这个黑暗时期中,有机化学和其它各門科学技术一样,只是作为反动統治点綴的裝飾品,实际上不仅沒有得到重視和支持,有时还反而受尽了折磨和摧殘,因此即使偶而有些成就也是很零星的。在这种情况下,我国的有机化学工业同样地也处于极端落后的状态。

解放后,在党中央和毛主席的正確领导下,我国的科学技术才一日千里地出現了蓬勃发展的新气象,随着国民經济恢复时期和第一个五年計劃时期的大規模經济建設以及正在順利地进行的規模更为宏偉的第二个五年計劃,加上苏联和其它社会主义兄弟国家的无私援助,我国的科学技术大大地改变了过去的面貌。

我国有机化学在現阶段的成就,受到了世界科学界的重視。其中某些成就已經对生产实践起了作用。以下列举一些在这个时期内有机化学在几个方面所取得的輝煌成就:

在燃料方面,人造石油和燃料綜合利用的研究取得了一系列的成績并跃入了世界先进

行列。

在藥物方面，我們不僅成功地合成了目前世界上重要的合成藥物和抗菌素，而且最近還研究和試制成功了許多新的藥物。

在染料方面，活性染料的制成，並名列世界前茅，就是這方面取得成就的一個很好的例證。

在高分子方面，更取得了巨大的成績。新產品層出不窮，特別是各種新穎的合成纖維、塑料、橡膠、絕緣漆、離子交換樹脂等的合成。

在黨的大力支援農業的號召下，農藥的生產和研究也有了飛速的進展，從而研究成功了許多高效能、新型的殺蟲劑、殺菌劑、植物生長激素等。

總之，有機化學這門科學在我們大躍進以來，基本上消滅了過去在這門重要科學中的某些空白點，健全了某些薄弱環節，例如，蛋白質和核酸方面、放射性同位素在有機化學中的應用方面等的成就，無疑地對我國今後有機化學進一步的發展從而躍居世界先進行列，都具有無可估量的巨大意義。

現在，我國已經進入了一個科學技術昌明的新時代。在我們優越的社會制度和黨中央與毛主席的英明領導下，科學技術的發展，使得人們生活得更加幸福和美好。在這個時代里，由於生產力的迅速發展，科學水平的不斷提高，人們主觀能動性的充分發揮，有機化學一定能在我國偉大的社會主義建設事業中日益作出偉大的貢獻，在加速把我國建成一個具有現代工業、現代農業和現代科學文化的社會主義強國的過程中，充分地發揮它的巨大作用。

§ 0—5 有機化合物的天然來源及其利用

有機化學工業中所用有機物質的原料，主要來自煤、石油、天然氣、油頁岩以及一些植物和動物。

人類對自然界中的物質，最初只知道直接取用，很少知道加以改造和加工。當生活實踐對理論不斷提出更高的要求時，人類的化學知識水平便隨之提高，逐漸懂得以改造加工的方法來代替直接取用天然物質。例如，最先人類只知道分餾石油以利用它的不同餾出物，後來由於新品質燃料的要求發展了石油的裂化工業，把石油中的大分子改變為較小的分子，不適宜的分子結構改變為較適宜的分子結構。又如煤的干餾產物——煤焦油，由一個廢物的地位改變為一些重要芳香族化合物的原料。現在人類對煤又提出了更新的改造方法以符合于新的要求，煤就被改造成為液體燃料以適應內燃機的需要。

化學知識使人類不僅可以對自然界中的原料作改造加工的工作，而且還可以利用這些原料來合成自然界中沒有的物質。例如，橡膠植物的大面積栽培是提高橡膠生產方面的一個途徑。但人類同時還能利用煤、石油和一些植物來合成某些類似天然橡膠的物質，而且使這些物質的用途超過了天然橡膠。此外，人類更合成了大批適合於各式各樣用途的新穎塑料，這些物質更是自然界所沒有的。總之，在利用天然原料方面，人類以自己的智慧和勞動創造了一個日新月異的物質世界！這些具體內容在我們學習本書的以後各章時將會更深刻地會到的。

§ 0—6 研究有机化合物的—般步驟和方法

当我们研究一个未知的有机化合物时,一般要通过以下几个步骤:

一、提純

研究任何一个有机化合物,在确定它的成分和結構式之前,首先必須获得純淨的物質。有机反应既常伴有副反应,又常有膠狀有色物質生成,因而反应完成后,必須將副产品和膠狀有色物質除去,把产物提純。常用的提純方法有結晶、升华、蒸餾(常压蒸餾、減压蒸餾、水蒸汽蒸餾、分級蒸餾)、提取和吸附等法。純有机化合物都有一定的物理常数,一般用来鉴定有机化合物的物理常数是熔点、沸点、比重和有机化合物与輻射的相互作用(折光率、旋光度、光譜和X射綫衍射),这些物理性質將在第二十章中再行詳細討論。总之,一个化合物經過上述提純方法后,如果它的物理常数不再改变了,我們就可認為它已是一个純淨的物質。

二、元素分析

(一)元素定性分析 有机化合物內最常遇到的元素是碳、氫、氧、氮、硫和鹵素。在鉴定这些元素时,一般先把它們轉变成能溶于水的无机化合物,然后进行分析。

1. 碳和氫 鉴定有机化合物中含有的碳,可以在磁皿中把少量有机化合物灼燒,它若变黑就表示含有碳。更精確一些的鉴定方法是將少量干燥的有机化合物和氧化銅粉末混和在試管里加热。有机化合物被氧化銅氧化即生成二氧化碳和水,把生成的二氧化碳通入石灰水或氫氧化鋇溶液內,就会产生白色的碳酸鈣或碳酸鋇沉淀。当燃燒过程中有水生成,表示被鉴定的有机化合物內含有氫。这可在硬質試管管壁冷的部分所出現的水珠来証明,也可用使无水硫酸銅变成藍色来証明。

2. 氮 把要鉴定的有机化合物和一小块金屬鈉在一只小試管内灼燒至紅热使它分解(此法称为鈉熔法),分子中的氮和碳与金屬鈉起反应生成氰化鈉,可用热水浸出。過濾后,在浸出液內加数滴硫酸亞鉄和硫酸鉄溶液,然后再加数滴鹽酸使溶液呈酸性,若有藍色的普魯士藍沉淀产生,就表示被鉴定的有机化合物內含有氮。

3. 硫 同样用上述的鈉熔法使有机化合物分解,如果含有硫,就会生成硫化鈉,可用水浸出。過濾后,在浸出液中加入数滴醋酸鉛或硝酸鉛溶液,若有黑色硫化鉛沉淀产生,就是含有硫的証明。

4. 鹵素 同样地用鈉熔法分解被鉴定的有机化合物,如有鹵素存在 就会生成鹵化鈉。經水浸出,過濾,加入硝酸使溶液呈酸性,加热赶去可能存在的氰化氫和硫化氫,然后加入数滴硝酸銀試剂,如有白至黃色沉淀生成,証明有鹵素存在。在實驗室中,也常用拜耳斯坦方法来鉴定鹵素。將一根銅絲在无黃色的火焰上燒紅,在热銅絲上粘样品少許,再在火焰內灼燒,如果发生綠色火焰,就显示有鹵素存在,这是因为生成了揮发性的鹵化銅的緣故。

5. 氧 氧的鉴定因为沒有簡便方法,一般都不作定性試驗,通常是由化合物的化学性質来推出,或是在定量分析时决定它的有无。如果其它元素的百分含量的总和不等于100%,

那就表示样品内含有氧,它的含量即为 100% 与总和的差数。

(二)元素定量分析 测定有机化合物内各元素百分含量的基本原理还是依照百余年前李比胥所提出的方法,用燃烧法来分解有机化合物,使它生成二氧化碳和水,分别收集后用称量法来测定。这个方法直到现在基本上没有什么改变,但在技术上却大有改进。先是常量分析(200—500 毫克样品),后又采用微量分析(2—5 毫克样品)和半微量分析(20—30 毫克样品),不仅大大地减少了试样的用量,而且所需的时间也大为缩短。近年来更应用超微量分析法,对元素定量分析来说又跃进了一大步。关于各种元素的定量分析方法,另有专著介绍(例如,余仲建编著的有机元素定量分析等书),这里不再叙述了。

三、实验式、分子量和分子式的确定

根据元素定性和定量分析的结果,得出了有机化合物的元素百分组成后,可以导出有机化合物的实验式。

要确定分子式必先测定分子量,它的测定方法很多,一般可分为以下两类:

第一类是在气态时测定化合物分子量的方法,它适用于能气化而不分解的有机化合物。先测定它的蒸气密度,即测定一定重量物质的蒸气在标准状况(0° 和 760 毫米的压力)下所占的体积,再计算到占 22.4 升体积时的重量,这就是它的分子量。

第二类是在溶解的状态下测定化合物分子量的方法,它有凝固点降低法、沸点升高法和等蒸气压法等多种。凝固点降低法和沸点升高法在无机化学里已学过,这里不再叙述了。但要知道沸点升高法没有凝固点降低法正确,而且操作手续和所用的仪器也比较复杂,所以一般都用凝固点降低法。在有机化学实验室里采用凝固点降低法来测定分子量时,常用樟脑作溶剂,因为樟脑的克分子凝固点降低常数特别大,可不需要特制的温度计,这个方法称为雷斯脱法。雷斯脱法的误差一般虽达 10% 左右,但由于分子式是实验式的倍数,因此是完全可以适用的。

等蒸气压法的原理是:当两个溶液具有相同的溶剂和相同的蒸气空间时(用一根密闭的管子联结)溶剂将从蒸气压高的溶液中蒸发,而凝聚到蒸气压较低的溶液中去。在达到平衡时,两溶液的蒸气压相等,这时测定两溶液的体积,再根据以下公式即可求得未知物的分子量 M_x 。

$$M_x = \frac{M_s \cdot V_s \cdot W_x}{W_s \cdot V_x}$$

式中: W_x 为未知物的重量;

V_x 为未知物溶液的体积;

M_s 为标准物质的分子量(已知);

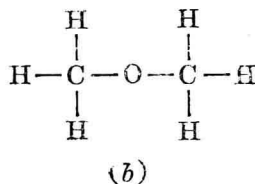
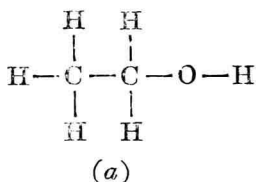
W_s 为标准物质的重量;

V_s 为标准物质溶液的体积。

四、异构现象的存在和确定结构式的必要

前面已经提到过,在有机化学中普遍地存在着同分异构现象。同分异构体具有同一分子式,但它们的物理性质和化学性质却不同,这显然是由于分子中各原子的排列次序不同,我们怎样来了解这些微小原子在分子中的排列呢?这是摆在有机化学工作者面前的一个实

实际問題。根据布特列洛夫化学結構理論(下节就將討論到)具有分子式为 C_2H_6O 的有机化合物,只可能写出以下两个結構式:



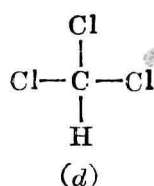
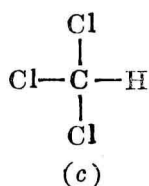
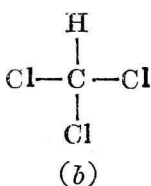
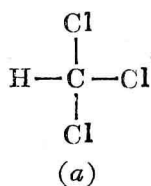
实际上也只就是乙醇和甲醚这两个化合物。在常温下,乙醇为液体,而甲醚为气体。接着我們必須解决下一个問題,那就是究竟液体的乙醇应当用式(a)来表示还是用式(b)来表示呢?解决这个問題的具体工作称为結構式的確定。怎样確定乙醇等的結構式呢?我們必須先了解布氏的化学結構理論。

§ 0-7 有机化合物的結構理論

一、凱庫列和柯柏的工作

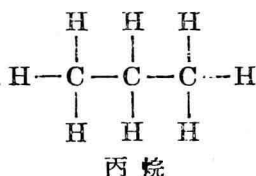
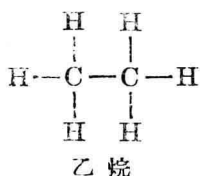
凱庫列和柯柏在研究了許多有机化合物之后,他們兩人分別得出以下两个极重要的結論,从而奠定了在有机化学中占有极端重要地位的化学結構理論的基石。

(一)碳原子的四价 碳原子無論在簡單或复杂的有机化合物里和其它原子結合的数目总有一定。例如,在甲烷(CH_4)、四氯化碳(CCl_4)和氯仿($CHCl_3$)等分子里,一个碳原子和四个一价原子相結合。在二氧化碳(CO_2)和二硫化碳(CS_2)等分子里,一个碳原子和两个二价原子相結合。因此,碳原子在以上所举的几个化合物里都是四价的。碳原子不但是四价,而且四个价鍵是等同的。如果这四个价鍵不等同則氯仿就可写成四个不同的式子,即应有四个同分異構体:

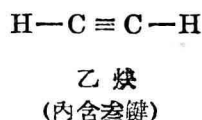
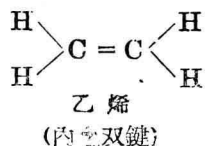


但事实上含有一个碳原子、一个氢原子和三个氯原子的化合物只有氯仿一种,这充分說明了碳原子的四个价鍵應該是等同的。

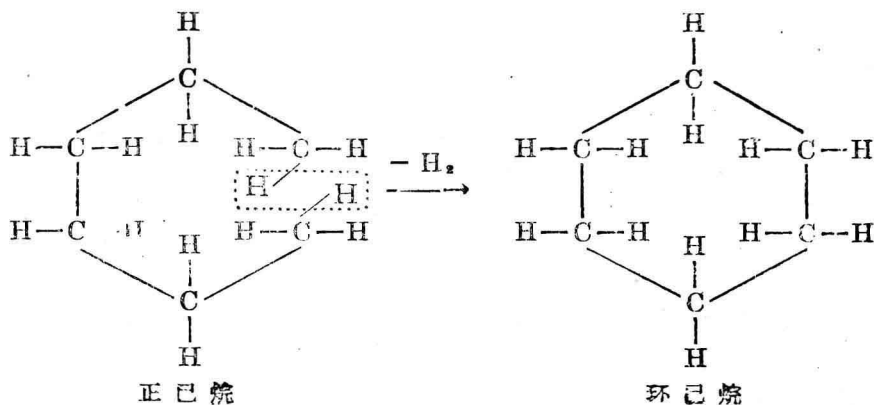
(二)碳原子和碳原子之間可以結合成鏈或环 碳原子不但可以和其它元素結合,而且碳原子和碳原子之間也可以相互結合而形成長短不同的碳鏈。例如,二个碳原子可結合成为二碳鏈,三个碳原子可結合成为三碳鏈。如果这二个碳鏈中沒有滿足四个价鍵的碳原子上都接以氢原子,就形成了乙烷和丙烷。



以上兩個式子就是結構式，因為這樣的式子不但說明了每個分子中所含的碳和氫的原子數目，還說明了碳和氫結合的方式，也就是表示了分子中各個原子排列的次序。結構式中每一條短綫代表一個價鍵，如果兩個原子（不限於碳原子）中間各用一個價鍵相互結合，就稱為單鍵。碳原子間還可以各用二個或三個價鍵自相結合，稱為雙鍵或叁鍵。例如，乙烯中含有雙鍵、乙炔中含有叁鍵。



碳原子間還可以結合成大小不同的環，例如，六個碳原子彼此相接就形成一個六碳鏈。若六碳鏈的二端二個碳原子彼此又以一個價鍵相互連接起來，這樣就形成了一個六碳環。六碳環中碳原子的其它價鍵上如果都接以氫原子，這就形成了環己烷。



顯然以上兩個重要的結論已經奠定了解決分子中各個原子間的結合方式，但遺憾的是凱庫列和柯柏沒有擺脫唯心主義的哲學思想，因而對分子結構概念的認識是不徹底的。凱庫列認為分子結構是指各個原子的機械結合，他把可以寫在紙上的那些式子只當作表示某一化合物在反應時的一種工具，並認為化合物的真正結構是無法用化學方法來測定的。因此，凱庫列的工作雖已達到了導出結構理論的邊緣，然由於上述唯心思想的束縛，終於受到了限制。這個有機化學中的偉大發現——化學結構理論的重任就落到了俄國天才的有機化學家布特列洛夫的肩上。

二、布特列洛夫的化學結構理論和它的進一步發展

1851年俄國有機化學家布特列洛夫在弄清了分子結構概念的基礎上，建立了在有機化

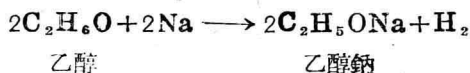
學中具有歷史意義的化學結構理論。

布特列洛夫認為化學結構不是象凱庫列所想象的是原子的機械結合，也不僅僅是表示某一化合物反應時的一種工具。他認為化學結構是代表一種化學關係（又稱為原子的化合力），這種化學關係就是處於運動狀態的原子之間的彼此直接（主要的）和間接（次要的）的相互關係以及結合的方式。化學性質決定於組成原子的化學關係，也就是取決於化學結構。因此，一個物質只有一個結構，只能用一個結構式表示，並且從化學性質可以得出化學結構，從化學結構也可以推知化學性質。他認為化學性質主要由直接相連的原子之間的相互影響來決定，和間接相連的原子之間的相互影響也有一定的關係。

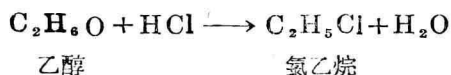
自從布特列洛夫建立了化學結構理論以後，根據這個理論他預言了很多類型的新的有機化合物，並經合成加以証實。例如，叔丁醇當時尚未發現，按照化學結構理論，丁醇的異構體共有四個，除已知的正丁醇、異丁醇和仲丁醇外，還應該有叔丁醇。布特列洛夫後來設法合成了叔丁醇，從而進一步驗證了化學結構理論的正確性。這充分體現了化學結構理論指導有機合成，使有機合成能有計劃地進行，不再象過去那樣盲目地摸索了。

以結構理論為根據，化學家通過化學性質測定了很多化合物的化學結構。例如，乙醇和甲醚的結構就是通過它們的性質的研究而確定的。

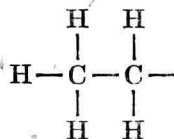
液體的乙醇和金屬鈉反應生成氫氣和乙醇鈉，後者的分子式是 C_2H_5ONa 。



這說明了乙醇中六個氫原子中有一個和其餘五個不同，乙醇的分子式就可以進一步寫成 $C_2H_5O(H)$ 。乙醇還可以和氯化氫發生反應生成氯乙烷和水。



這個反應顯示了乙醇分子中有一個氫原子和一個氧原子被一個一價的氯原子所取代。因此，我們更進一步把乙醇的式子寫成 C_2H_5OH ，分子中所剩下的一部分是碳鏈，就是 C_2H_5- ，依照結構理論，碳是四價的，氫是一價的， C_2H_5- 只能寫成以下形式：



所剩的一個價鍵應和氧與氫相連，所以乙醇的結構式必須用前面提過的 (a) 式來表示，而甲醚的結構式只能是上述的 (b) 式了。

前面曾經說過，有機化合物起反應時，各個部分都可以發生變化，這取決於反應的條件和試劑的性質。一般地講，有機化合物在反應時分子的骨架是保持不變的，除在特殊強烈的條件下才會發生斷裂。碳和碳之間的結合是比碳和氧之間的結合來得牢固，因此乙醇在反應中，碳的骨架基本上保持不變。