

高等学校教学用书



有机化学结构理论

YOUJI HUAXUE JIEGOU LILUN

高 振 衡 編

人民教育出版社

高等学校教学用书



有机化学结构理论

高振衡编

人民教育出版社

本书是在进行了教学改革、学习了苏联的先进經驗后,作者为开设有机化学結構理論專門組課程而編写的。

本书內容以布特列洛夫化学結構理論为基础,根据現代化学和物理的新成就在研究有机化学方面的应用,重点地介紹了有关有机化合物中的化学鍵、分子結構(包括脂鍵、脂环、芳香环、杂环以及游离基等的結構)和几个类型的有机反应历程对反应物的化学結構、溶剂和反应条件等因素的相互依賴关系。

本书可供綜合大学化学系有机化学专业作为教学用书,也可供师范学院化学系以及化工学院师生参考。

有机化学結構理論

高 振 衡 編

北京市书刊出版业营业許可証出字第2号

人民教育出版社出版(北京景山东街)

人 民 教 育 印 刷 厂 印 装

新华书店北京发行所发行

各 地 新 华 书 店 經 售

統一书号K13010·746 开本 787×1092 $\frac{1}{16}$ 印張 20 $\frac{1}{4}$

字數 430,000 印数20,301—21,300 定价(6) 半1.60

1960年4月第1版 1962年3月第2版 1962年12月北京第4次印刷

序

“有机化学結構理論”的原稿是在进行了教学改革、学习了苏联的先进經驗以后，作者为开设專門組課程——有机化学結構理論而編写的。現根据近几年来在南开大学化学系講課时所使用的講稿，并参考校內外同志們所提供的意見，进行了适当的补充和修改。

本书內容討論了一些重要的有机化合物結構問題和重要类型的有机反应历程。

在第一章緒論里，簡單地闡述了有机化学結構理論的发展史，并着重地介紹了布特列洛夫的化学結構理論的唯物主义內容，从而揭露了和批判了共振論和中介論的唯心主义本質。

在第二章至第八章里，討論了分子結構的整体性与基团間的相互影响，其中包括：共价鍵、脂鏈、脂环、芳香环、杂环和游离基等在結構上的特点和在性質上的表現等一些基本問題。

在第九章至第十六章里，着重討論了不同类型的有机反应历程对反应物質的化学結構、溶剂和反应条件等因素的相互依賴关系。

作者向对本书原稿提供过宝貴批評意見的所有校內外同志們致以衷心的感謝，并热誠欢迎讀者們对本书提出更多的宝貴意見，指正錯誤。

最后，在本书的編写过程中，南开大学化学系丘宗岳教授、陈天池教授和章一心同志都曾提供过很大的帮助，作者願表衷心的謝意。

高 振 衡

1959, 9, 21 于天津

目 录

序.....	vii
第一章 緒論.....	1
I. 化学結構理論的重要性.....	1
II. 化学結構理論的历史发展.....	2
(一) 布特列洛夫化学結構理論創立以前 的分子結構學說	
1. 二元論复基學說(1812—1834)	
2. 一元論的取代學說(1834—1839)	
3. 热拉爾的类型論	
4. 凱庫勒和古柏爾的工作	
(二) 布特列洛夫化学結構理論	
1. 布特列洛夫化学結構理論的創立	
2. 布特列洛夫化学結構理論的唯物主义內容	
(三) 布特列洛夫以来化学結構理論的繼續发展	
1. 化学結構理論在指导化学實踐中丰富了起来	
2. 現代物理学的成就在发展結構理論中所起的 作用	
III. 对中介論和共振論的批判.....	15
(一) 中介論和共振論的起源及其內容	
(二) 对中介論和共振論的批判	
(三) 苏联化学家批判共振論的概况	
IV. 有机化学結構理論的发展方向.....	19
参考文献.....	22
补充参考資料.....	22

第一部分 分子結構的整体性与基团間的相互影响

第二章 共价鍵.....	23
I. 化学鍵的种类.....	23
II. 共价鍵.....	23
(一) 碳原子电子层結構的量子力学概念	
(二) 碳—碳单鍵和重鍵的电子結構	
(三) 共价鍵的属性	
1. 鍵长	
2. 鍵角	
3. 鍵能	
4. 鍵的剛度(鍵的坚定性)	
5. 鍵的极性——偶极矩	
6. 鍵的极化度	
III. 氫鍵与分子化合物.....	42
(一) 氫鍵	
(二) 分子化合物	
1. 通过氫鍵形成的分子化合物	
2. 由于分子間的作用力(范德華力)而形成 的分子化合物	
3. 自由电子对的授与和接受	
参考文献.....	47
第三章 价鍵的配布.....	48
I. 概說.....	48
II. 正四面体构型.....	48
(一) 碳化合物的正四面体构型和不对称碳原子	
1. 不对称碳原子	
(1) 旋光体和內、外消旋体	
(2) 影响旋光度的因素	
2. 瓦尔登轉化作用	
(二) 其他原子的四面体构型	
III. 平面四方构型.....	60
IV. 正八面体构型.....	61
参考文献.....	63
第四章 脂鏈.....	65
I. 自由旋轉和阻碍旋轉.....	65
(一) 单鍵	
1. 乙烷及其衍生物	
2. 联苯的衍生物	
3. 萘胺的衍生物	
(二) 双鍵	
1. 碳—碳双鍵	
2. 碳—氮双鍵	
3. 氮—氮双鍵	
II. 飽和鏈.....	74
(一) 鏈的形状	
1. 平面锯齿形	
(1) 烷烴	
(2) 飽和一元羧酸	
(3) 飽和二元羧酸	
2. 曲卷形——取代戊二酸	
(二) 电子密度的分布·誘导效应	
1. 概說	

2. 静态诱导效应	
(1) 诱导效应的特征	
(2) 诱导效应的强度与其比较次序	
(3) 元素在周期系中的位置与诱导效应	
3. 动态诱导效应·键上电性状态的变化	
(1) 动态诱导效应的特征	
(2) 动态诱导效应的比较次序	
(3) 动态诱导效应与周期律	
II. 共轭键.....87	
(一) 共轭键的意义和类型	
(二) 共轭键的立体形象	
1. 键的平面形象	
2. 键长的平均化	
第五章 脂环.....108	
I. 小环与大环.....108	
II. 几何异构与旋光异构.....108	
III. 脂环化合物的构象问题.....109	
(一) 环己烷的构象	
第六章 芳香环.....114	
I. 苯的结构和芳香环的平面对称性.....114	
II. 芳香族母体环上电子密度分布.....119	
(一) 电子密度分布	
(二) 共轭效应	
1. 取代衍生物的偶极矩	
2. 酸碱度	
3. 化学反应	
(1) 体系的稳定性	
(2) 苯环上卤原子的稳定性	
(3) σ 和 π 键共轭效应	
4. 共轭效应的传递	
5. 共轭效应与同一平面的依赖关系	
III. 芳香环上取代基的定位效应.....127	
(I) 在亲电子试剂取代反应里芳香环上取代基的定位效应和致活或致钝作用	
(一) 一元取代基的定位效应	
1. 表现 $-I$ 效应的基团	
2. 表现为 $-I$ 和 $-C$ 效应的基团	
3. 表现 $+I$ 和 $+C$ 效应的基团	
4. 表现 $+I$ 和 $+C$ 的 σ 和 π 键共轭效应的基团	
5. 表现 $-I$ 和 $+C$ 效应的基团	
(1) 表现 $-I$ 和 $+C$ 效应, 但 $+C$ 效应大于 $-I$ 效应者	
(2) 表现 $-I$ 和 $+C$ 效应, 而 $+C$ 效应小于 $-I$ 效应者	
(二) 二元取代苯在亲电子试剂取代反应里的表现	
(三) 定位效应的比较强度	
1. 在亲电子试剂取代反应里, 邻、对位定位基的比较强度	
2. 在亲电子试剂取代反应里, 间位定位基的比较强度	
(四) 致活和致钝作用的比较程度	
(II) 在嗜核子试剂取代反应里芳香环上取代基的定位效应和致活或致钝作用	
(III) 在按游离基历程进行的取代反应里芳香环上取代基的定位效应	
参考文献.....139	
第七章 杂环化合物.....141	
I. 立体形象.....141	
II. 共轭效应和定位作用.....141	
第八章 游离基.....150	
I. 游离基的形成.....150	
(一) 由能量的供给而引起的键裂解(均裂)	
1. 热裂解反应	
2. 光分解作用	
3. 放射管法	
(二) 卤代烷被金属处理	
(三) 电解法	
1. 柯尔贝反应	
2. 格氏试剂	
(四) 过氧化物的分解	
参考文献.....149	
参考文献.....106	
参考文献.....113	
补充参考资料.....113	

(五)重氮盐的分解	
(六)格氏试剂与 CoCl_2 的作用	
(七)游离基对分子的攻击	
Ⅲ. 游离烷基	152
Ⅳ. 三苯甲基类	153
Ⅴ. 金属酮基	157
Ⅵ. 杂原子游离基	158
(一)含氮的游离基	
1. 二芳香基胺基	
2. 三芳香基胍基	
3. 三芳香基胺离子基	
4. 半醌离子基	
(二)含一价氧的游离基	
(三)含一价硫的游离基	
参考文献	162
补充参考资料	163
第二部分 有机反应历程	
第九章 有机反应历程	164
Ⅰ. 化学活动性	164
(一)亲电子性与嗜核子性	
(二)分子活化理论	
(三)反应速度	
Ⅱ. 有机反应历程	168
(一)有机反应的类型	
1. 基的反应	
(1)脂肪族取代反应	
(2)芳香族取代反应	
(3)加成反应	
(4)聚合作用	
2. 离子反应	
(1)脂肪族取代作用	
(2)芳香族取代作用	
(3)加成反应	
(4)酯的水解	
(5)酯的醇解	
(6)酯的氨解	
(7)其他	
(二)研究有机反应历程的方法	
参考文献	173
补充参考资料	173
第十章 饱和碳原子上的取代反应	174
Ⅰ. 按离子历程进行的取代反应	174
(一)概说	
(二) S_N 取代反应	
反应历程	
影响反应的因素	
1. 烷基 R 的效应	
(1)烷基 R 的电子效应	
(2)烷基 R 的空间效应	
(3)构象的影响	
2. 被取代基团(X)的效应	
3. 取代基团(Z)的效应	
4. 溶剂的影响	
(三) S_E 取代反应	
(四)几种卤化物的取代反应	
Ⅱ. 按游离基历程进行的反应	189
(一)反应历程	
1. 卡诺瓦洛夫反应	
2. 烷、甲苯等的卤代作用	
(二)结构因素	
参考文献	192
补充参考资料	193
第十一章 退减反应	194
Ⅰ. 概说	194
Ⅱ. 退减反应的历程	194
(一)碱催化的退减反应	
1. 按双分子历程进行的碱催化退减反应($E2$)	
2. 按单分子历程进行的碱催化退减反应($E1$)	
(二)酸催化的退减反应	
(三)楚加叶夫反应	
Ⅲ. 影响退减反应的因素	197
(一)结构因素	
1. 对于定向的影响	
2. 对于历程的影响	
3. 对于反应速度的影响	
(二)试剂因素	
1. 碱性强度	
2. 碱的浓度	
3. 介质的离解能力	
4. 碱的空间效应	
(三)温度	
Ⅳ. 退减反应的立体化学	
参考文献	208
补充参考资料	209
第十二章 酯的水解与羧酸的酯化	210
Ⅰ. 水解作用	210
(一)有机酸酯的水解	
1. 在酸性介质中进行的水解作用	
(1)酰一氧键断裂的双分子酸性水解	

(2) 酰—氧键断裂的单分子酸性水解	
(3) 烷—氧键断裂的单分子酸性水解	
2. 在碱性介质中进行的水解作用	
(二) 无机酸酯的水解	
I. 酯化作用.....214	
(一) 反应历程	
1. 酰—氧键断裂的双分子酯化反应	
2. 酰—氧键断裂的单分子酯化反应	
3. 2 ₂ 级酯化反应	
(二) 酯化的极限	
II. 酯化与水解中间障碍对反应速度的影响.....217	
参考文献.....220	
第十三章 芳香族化合物的取代反应.....221	
I. 按离子历程进行的取代反应.....221	
(一) 亲电子试剂取代反应	
1. 硝化反应	
2. 卤代作用	
3. 磺化反应	
4. 傅氏反应	
(1) 烷基化反应	
(2) 酰基化反应	
(二) 嗜核子试剂取代反应	
1. 单分子取代反应	
2. 双分子取代反应	
II. 按游离基历程进行的取代反应.....232	
(一) 重氮盐的分解引导向苯环上的取代反应	
(二) 过氧化苯甲酰的分解引导向苯环上的取代反应	
参考文献.....233	
第十四章 加成反应.....236	
I. 加成反应.....236	
(一) 按离子历程进行的加成反应	
1. 碳—碳重键上的离子加成反应	
(1) 由亲电子试剂的进攻引起的加成反应	
a) 卤化氢对双键的加成	
b) 卤素对双键的加成	
B) 在 AlCl ₃ 的催化作用下卤代烷对烯键的加成	
(2) 由嗜核子试剂的进攻引起的加成反应	
a) 氰氢酸对共轭不饱和醛、酮、酯或腈的加成	
b) 麦克拉反应	
B) 札-格氏试剂对 α, β - 不饱和双键的加成	
r) 氨和胺对 α, β - 不饱和化合物的加成	
2. 羰基上的加成反应	
(1) HCN 对羰基化合物的加成反应	
(2) 氮衍生物对羰基化合物的加成	
(3) 醛和酮的水合与醇化作用	
(4) 堪尼萨罗反应	
(5) 醛醇缩合作用	
(6) 普尔金反应和克诺万纳古尔反应	
(7) 酯—酯缩合作用	
(8) 安息香缩合作用	
(二) 按游离基历程进行的加成反应	
1. 在过氧化物存在下, HBr 对烯键的加成	
2. 亚硫酸氢钠对烯键的加成	
3. 硫醇对烯键的加成	
4. 多卤化物对烯键的加成	
II. 聚合反应.....259	
(一) 按离子历程进行的聚合反应	
(二) 按游离基历程进行的聚合反应	
(三) 按金属有机化合物的历程进行的聚合反应	
参考文献.....263	
补充参考资料.....265	
第十五章 分子重排.....266	
I. 按离子历程进行的分子重排.....266	
(一) 发生有机负离子转移的重排作用	
1. 呐啉重排和相似的重排作用	
2. 羧基重排	
3. 瓦格涅尔-米尔外因重排和有关的重排反应	
4. 捷姆揭诺夫重排	
5. 渥鲁夫、貝克曼、霍夫曼、罗森和克梯斯重排	
6. 二苯乙二酮-二苯基羧基乙酸重排	
(二) 发生有机正离子转移的重排作用	
1. 偶氮胺的重排	
2. 阿尔布蜀夫重排	
(三) 其他重排反应	
1. 丙烯重排	
2. 芳香族羧胺的重排作用	
II. 按游离基历程进行的重排反应.....291	
参考文献.....292	
第十六章 互变异构与双重反应性能.....295	
I. 互变异构.....295	
(一) 按离子历程进行的互变异构	
1. 正离子移变	
(1) 质子移变	
(2) 环—键互变异构	
2. 负离子移变	
(二) 按游离基历程进行的互变异构	
II. 双重反应性能.....306	
(一) 双重反应性能与互变异构	
(二) 具有极度偏移平衡的互变异构物质的双重反应性能	
(三) 决定是否发生反应中心转移的因素	
参考文献.....312	
补充参考资料.....313	

第一章 緒 論

I. 化学結構理論的重要性

有机化合物数量巨大, 結構复杂, 种类繁多。仅就烷烴而言, 其組成成分虽仅为C及H两种原子, 但可能存在的同分异构体已为数不少: C_7H_{16} , 9; C_8H_{18} , 18; C_9H_{20} , 35; $C_{10}H_{22}$, 75; $C_{11}H_{24}$, 159; $C_{12}H_{26}$, 355; $C_{13}H_{28}$, 802; …… $C_{40}H_{82}$, 62, 491, 178, 805, 831; 何况碳与碳的結合可能形成开鏈的或环状的、饱和的或不饱和的化合物, 在这些化合物中碳原子又能与金属或非金属元素的原子相互結合, 而形成不同类型的衍生物, 构成不同种类的化合物。这些不同种类的化合物因其結構之不同, 均具有其一定的化学行为和物理性質(如偶极矩、克分子折射、等張比容、旋光性等), 而在同一类型的化合物中又因取代基的性質及数量之不同, 各别的化合物又呈显其各自的特性。因此, 化学家面临的中心問題之一就是研究有机化合物的結構——形成分子的原子在分子中如何地相互結合, 如何地相互影响, 以及它們与該化合物的具体性質之間的相互关系。实践証明: 根据化学性質的研究, 可以規定实物的化学結構; 根据对于結構的了解, 可以判断实物的化学性質; 并且在大多数的場合下可以預見实物的許多性質。

在十九世紀六十年代偉大的俄国化学家布特列洛夫 (A. M. Бутлеров)^[1]建立了化学結構理論, 才促进了有机化学底迅速发展。由于有机化学的成就, 在建立染料工业、制葯工业、合成橡胶工业、原动机燃料工业、抗生素工业、塑料工业、杀虫剂工业, 以及其他有机化学工业等方面起着十分巨大的指导作用。因此, 有机化学結構理論, 曾經是而且現在仍然是有机化学底全部研究和应用的指路明灯(切列宁, “有机化学中化学結構理論的状况”, 1951)。只有建立了結構理論, 才可能有这些成就。但化学結構理論发展到今天仍不能滿足实践的要求。正如在苏联科学院报告(1951)中指出“祖国有机化学的龐大規模与苏維埃化学工业的成就, 坚持地要求着加强化学結構理論方面的工作, 理論應該給实践以指示方向的力量和为进一步发展所必需的对現象内部联系的深刻了解, 化学結構理論的发展應該首先取决于共产主义建設实践的需要”。因此化学結構理論在有机化学的发展过程里, 在有机化学工业的建設里都曾起着十分重要的指导作用。进一步对化学結構理論作更深入的探討是有机化学家和有关各方面的科学家目前和今后的重要任务之一。

本书内容将以布特列洛夫化学結構理論为基础。根据近代化学和物理学的新成就在研究有机物結構方面的应用, 重点地介紹有关有机化合物中的化学鍵, 分子結構, 包括: 脂鏈、脂环、共軛鏈、芳香环、杂环以及游离基的立体形象, 它們的电性状态和有机反应历程, 包括: 分子的化学活潑性和反应历程等方面的理論說明, 并系統地討論有关有机物的結構和性質的若干問題。化学結構理論为教学、科学研究和生产建設的需要提供了基本的理論基础知识。但化学結構理論发展至今天仍不成熟, 今后这方面的研究仍是科学工作者面临的首要

任务之一。

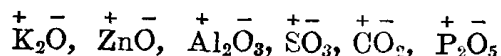
在討論过程中,将对許多有关化学結構理論的錯誤学說进行批判,以树立起辯証唯物主义的科学观点。

II. 化学結構理論的历史发展

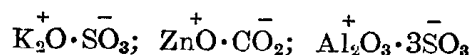
有机化学就其历史的发展來說,当其发展达到一定阶段时,化学家总结从实践中所得到的感性認識而产生概念,然后使用判断和推理的方法,从而提高到理性認識;并且在实践的过程里,有机化学的理論随着在实践中的考驗和进一步的探討和钻研也就逐步地发展和提高。由低級到高級,由定性而至定量,这样随着对客观现实的認識一次又一次地深化,理論就一步再一步地发展。这种发展过程在十九世紀初期即已开始,經過約半世紀发展,就积累了大量的有机化学事实材料,并要求有理論去解釋这些事实。当时存在的理論概念显然不可能說明大量的新的实验事实。理論的落后,阻碍了科学的进一步发展。直到十九世紀六十年代偉大的俄国化学家亚历克山德尔·米海洛維奇·布特列洛夫創立正确的化学結構理論以后,才成为一个完整的理論体系。此后在布特列洛夫的理論基础上有机化学理論才一步一步地发展起来。

(一)布特列洛夫化学結構理論創立以前的分子結構学說

1. 二元論复基学說 (1812—1834) 在十九世紀的初期,人們对于水 (Nicholson 和 Corlisle, 1801), 盐的水溶液 (B̄rzelius 和 Hisēnger, 1803) 的电解和用电解熔盐法制得鉀、鈉 (Davy, 1807)、鎂、鈣、鋇和鋇 (Davy, 1808) 以及关于氧和氯的研究都已很有成就。瑞典化学家柏采利烏斯 (B̄rzelius, 1779—1848) 在 1812 年根据正、負电荷相互吸引的原理发表了“二元学說”(Dualistic Theory of Combination), 建立了“基的学說”。其主要内容为: 元素可分为正、負两种, 当电解时带正电的元素在負极析出, 带負电的元素則在正极析出。化合物都是由电性相异的两部分所組成, 例如下列化合物都是由一种带正电的元素和带負电的氧原子相互結合形成的:



这样, 带有正电性和带有負电性的原子就能凭借靜电的吸引力結合而成化合物。它們在化合时, 电性虽已大部分中和, 但往往不能完全抵消, 因此所得之化合物再相化合, 形成“第二級”化合物。例如在上面所举的六个例子中, 前三个偏于正电性(碱性), 后三个偏于負电性(酸性), 它們可以互相化合成为第二級化合物(盐类), 如:



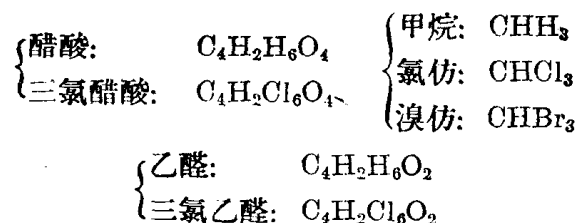
这些盐仍非恰好中性, 其中 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$ 偏于正电性, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ 偏于負电性, 故能彼此化合成“第三級”化合物(复盐)。柏采利烏斯的学說几乎解釋了全部当时已知的无机化合物, 因而得到了广泛的流傳。但是当柏采利烏斯企图机械地将这种电化学的概念应用到有机物上的时候, 立刻就碰到了很多困难。有机分子絕大多数是非电解质, 因此要以固定的正、負电荷分配到有机分子中的原子上去, 或是将有机分子分为正、負两半是很困难的。同时常常可以发

現有机分子中的某一部分在某种情况下好象是带正电,而在另一种情况下却象是带负电的;并且同电性的基团也可以互相結合。这些事实就迫使柏采利烏斯感到:“由研究无机化学轉入研究有机化学时,好象是进入了完全生疏的境地”。于是他就借助于早年拉瓦錫的复基概念来建立他的“有机化学結構理論”。拉瓦錫曾經企图以氧为中心而建立起一个物质体系,他認為含氧的无机物与有机物都是氧化物;把含氧物中除去氧元素后所余的部分叫做基,含氧的无机物含单基,称为单基(元素)氧化物,含氧的有机物含复基,称为复基氧化物。所謂复基就是至少含有碳和氢二种元素的基。柏采利烏斯認為复基是有机物的組成单位,与无机物的元素相当。基于这个概念,他把含氧的有机物都写成氧化物的形式,例如:乙醇为 $(C_2H_6)O$, 乙醚为 $(C_4H_{10})O$, 醋酸乙酯为 $C_4H_{10}O + C_4H_6O_3$, 醋酸鈣为 $CaO + C_4H_6O_3$ 等。这就是复基学說的雛型。但是必須指出,这里所謂的复基,完全是想象的东西,并无固定的組成和式子,也并不表示化学反应上的功能,只不过是比擬各种化合物的成分而假設出来的,它并没有任何客觀的内容,也不能反映出有机物的真实結構。1827年,杜馬根据乙醇与乙醚可以分解为乙烯与水及其他的一些事实,認為乙醇是由乙烯与水形成的,乙醚是由乙烯与較少的水形成的,氯乙烷是由乙烯与盐酸形成的……。总之,認為許多有机物都可以当做乙烯与水或酸等的加成物。因此,杜馬假定,在这一系列的有机物中,具有一个有机基团,即乙烯基团。1832年在柏采利烏斯的提議下,这个基团被命名为“以太林基”。这个学說称之为“以太林学說 (Etherin Theory)”。这就成为第一个具体的复基学說。这个时期,人們把有机化学看做是复合基的化学。自从复基学說开始提出以后,隨即有許多化学家进行研究及分离各种所謂的“复基”。虽然在十九世紀三十年代在寻找复基时对若干有机基团有了認識,例如, NH_4 (Dang, 1803; Ampère, 1816; Berzelius, 1832)、 CN (Gay Lussac, 1815)、 C_6H_5CO (Wöhler, 1832)、 $As(CH_3)_2$ (Benson, 1837) 和 CH_3CO (Liebig, 1839) 等基,但是分离各种基的企图均告失敗。柏采利烏斯不能从事物的内部去揭发运动发展的根源,因此也就不能正确地反映客觀事物的真相,只能够片面地反映事物的表面現象,并没有認識到有机物的基本特性,和一般有机物与无机物在性質上的基本差別,只是企图机械地将电化学的二元学說搬用于有机化学上,因而随着有机化学的发展,遭到了不可克服的困难。同时在各种复基学說中,也只有基团的概念,而无明显的結構概念。这样,当时所提出的种种学說都不能解决当时有机化学上的主要問題,因而有机化学在当时仍然是处于一种混乱的状态中。在这时期中的成就,主要是在于实验資料的汇集,而在理論方面却没有什麼进展。

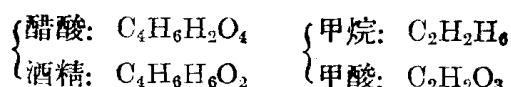
2. 一元論的取代学說(1834—1839) 1834年杜馬(Dumas)由醋酸制得三氯代醋酸,发现正电性的氢可以被负电性的氯所取代而并不改变原来物质的基本性質。在此以前,化学家对于这方面的現象已早有所发现。例如在1815年給呂薩克(Gay-Lussac)发现 HCN 与 Cl_2 作用形成 $ClCN$ 和 HCl ; 1821年法拉第(Faraday)发现 $C_2H_4Cl_2$ 与 Cl_2 作用形成 C_2Cl_6 和 HCl ; 1832年味勒(Wöhler)用氯处理苯甲醛,得到苯甲酰氯;1832年李比希(Liebig)用漂白粉处理乙醇得到三氯乙醛等。杜馬根据一些实验結果把化合物归納为化学和机械两个类型。所謂化学类型是包括性質相似而又可以从实际取代反应中形成的各化合物;而所謂

机械类型則包括化学性質絕不相似但含有相等数目原子或当量，表面上似乎也可以有取代关系的各化合物。

(1) 化学类型: 如



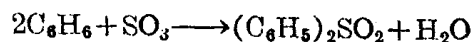
(2) 机械类型: 如

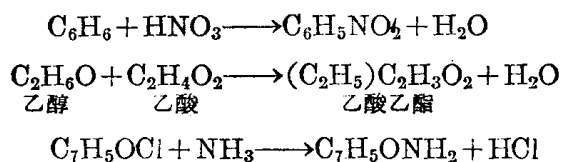


根据当时对于取代反应的了解，杜馬認為并非取代原子的化学性質决定新化合物的性質，而是取代原子在形成的化合物里所在的位置和連接的方式来决定产品的性質。在1839年杜馬发表了其类型学說。类型学說的主要内容是：分子的类型决定分子的物理和化学性質及其化学反应，发生取代反应后，取代产物的性質基本上与原化合物的相同，故分子的类型不变，其性質也不变，而与取代元素的性質无关。杜馬关于正、負原子或基团可以互相取代，而化合物的基本性質不变的发现，給予了柏采利烏斯的二元学說致命的打击。有力地証明了电化学二元学說完全不适用于有机化合物，因此基于电化学概念的复基学說則被抛弃。一元学說的产生，除了是由于当时人們所掌握的有机化合物的数量的增加，和人們对于有机物与无机物在基本性質上的区别了解得更为显著以外，主要是由于当时化学工业发展到能利用氯气来漂白脂肪与石蜡的程度，因而有机卤代反应的系統研究成为可能，并使很多化学家認識到在有机反应中取代現象的普遍性与取代規律的重要性。

杜馬的一元取代学說在反对柏采利烏斯的二元学說的錯誤观点上以及在有机化学里引入类型观念(分子整体性观念)上，都起了一定的积极作用。但杜馬虽然在原則上認為类型是由物質在反应里的表現而得到的，可是他不能掌握量和質的互相轉变的規律，沒有認識到質变是通过量的渐变过程有規律地演变起来的，而这个規律性是可以被人認識并且加以利用的，因而他陷入了把新物質的产生看作是突如其来的境地，不承認其中存在着可以为人所認識的客观規律性。他認為原子在分子内的位置，在反应时与平时不同，因而无法确定分子的真实情况；代表类型的理性式只代表在发生反应的刹那間的情况，而不代表其内部結構；認為化学家是不可能确知分子中的实际結構的，因而也就陷入于結構的不可知論的泥坑里。

3. 热拉尔 (Gerhardt) 的类型論 在十九世紀三十年代当一元論和二元論学說爭辯日益激烈的时候，法国化学家热拉尔观察多种化学反应提出其渣余学說。在苯分別和 SO_3 及硝酸的反应里，在乙醇的酯化反应里，在氯化苯甲酰和氨的作用里都形成一个简单的分子，如 H_2O , HCl 等和一个有机物質。

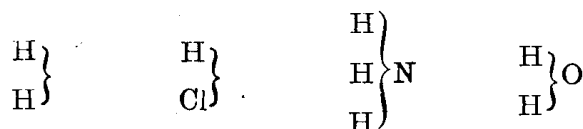




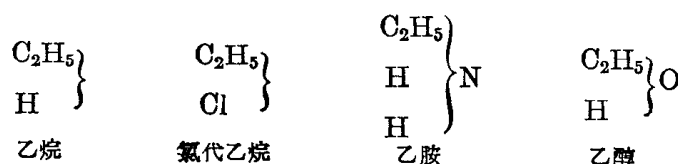
因而认为每个化合物都有两个部分,当发生化学反应时,一部分形成简单分子,一部分形成有机产品,热拉尔把形成有机产品的部分叫渣余;把形成的有机产品叫做渣余化合物。至1856年热拉尔的“渣余学说”在其发展过程中形成了热拉尔和劳伦(Laurent)的新“类型论”。

在十九世纪四十年代,有机化合物的系列增多,对于类型学说更趋有利。于是许多化学家都从事于类型式的研究。1848年武慈(Würtz)发现了胺类。霍夫曼等经过详细研究与氨比较,提出了一个新的类型系列,即氨类型。1850年,威廉姆逊(Williamson)等发现醚类的新合成法,将醚类与水比较,又引出水模式。于是在1853年热拉尔等从有机取代反应着眼,把当时已知的化合物分成四个基本类型,即(1)氢类型,包括碳氢化合物,金属有机物及醛、酮类化合物;(2)氯化氢类型,包括氯化物、溴化物、碘化物及氰化物等;(3)氨类型,包括胺、酰胺、亚酰胺、肼、腈、等,和(4)水类型,包括醇、醚、酸、酐、醛、酮、酯及硫化物等。

(1)氢类型(2)氯化氢类型(3)氨类型(4)水类型



热拉尔称这些类型为:“化合物的组成和转化的概括性的符号”。“类型就是为了比较所有能发生相似的置换反应的物质或在相似的置换反应中所产生的物质的统一体”。因而把有机化合物按它们的化学性质(官能团)来分类,如果这四种母体化合物中的氢被各种基取代,则可得各种各样的有机化合物。如:



热拉尔的“类型论”的主要基础是取代反应及由此而来的取代规律。类型论者的目的是把有机化合物按官能团来分类,它的主要论点是:分子是一个整体,分子的性质是由类型所决定的。在分子里原子结合成组(渣余),“渣余”无固定的电性,不能由分子中分出而独立存在(修改了复基学说)。

热拉尔的类型论在反对柏采利乌斯的二元论上,在使有机化合物初步的系统化上,起一定程度的积极作用,但是热拉尔一方面认为可以把分子结构看作原子的实际配置,另一方面又否认有可能根据化合物的化学性质来判断分子结构。这种物质不可知的结论,对有机化学的发展起着严重障碍的作用。

热拉尔抛弃了一元论的前提,把取代氢类型的有机基团称之为“基团”,似乎是向揭开化

合物內部結構跨進了一步，但事實上並非如此，這些“基團”並不代表着分子內部的實在，而只是臆想的东西，——從求解化學方程式而得來的。例如：他基於乙醇的形成和轉化而求解乙醇中含有乙基。眾所周知，氯乙烷經水解而得到乙醇，而乙醇與醋酸作用則得酯和水。按熱拉爾的方法進行演算：

$$\begin{array}{rcl}
 & \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{HCl} \\
 & \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \\
 \text{移項:} & -\text{C}_2\text{H}_5\text{O} = -\text{C}_2\text{H}_5 - \text{Cl} + \text{H} + \text{Cl} - \text{H}_2\text{O} \\
 -) & \begin{array}{r} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} = -\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 - \text{H} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \\ \hline -2\text{C}_2\text{H}_5\text{O} = -2\text{C}_2\text{H}_5 - 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H} \end{array} \\
 \text{得} & \text{C}_2\text{H}_5\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} - \text{H}
 \end{array}$$

由此，類型論者就認為乙醇是由於水中的一个氫原子被乙基基團取代後所組成的。因此不難理解熱拉爾把類型理解為“化合物形成和轉化的一切平衡式的共同成員”。類型論者所提出的類型式是用數學方法解化學方程式的結果，所以在式中所出現的“基團”其實質是純算術上的差數，而決不能反映分子中真實存在的情況。同時，類型式是以復分解為基礎，而一般有機化合物具有一系列的化學性質，在發生復分解反應時，還可以按照不同的方式進行，故代表它們的式子也就很多。例如，醋酸與 NaOH 作用斷裂為乙酸根基團和氫，則其類型為 $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ ；但醋酸也可與 PCl_5 作用，斷裂為乙酰基和羥基，則其類型為 $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{HO} \end{array} \right\}$ ，前者屬於水類型，後者屬於氫類型；此外，醋酸還可以發生其他類型的反應。因此每當發現一個新反應時，就要增加類型的數目。而一個化合物具有許多類型式，就造成了類型的不定性。同一個化合物屬於多種的類型是不現實的，難怪熱拉爾把類型式看成是“化合物的轉化符號”，而這些符號只反映反應性能，並不反映化合物的分子結構。明顯的，熱拉爾的類型式並不是分子的結構式，而是轉化式。

熱拉爾的類型論在反對二元論的錯誤觀點上以及在使有機化合物初步的系統化上，都起了一定程度的積極作用。但是熱拉爾一方面認為可以把分子結構看成原子底實際配置，另一方面又否認有可能根據化合物的化學性質來判別分子結構，否認分子內部結構的可認識性。熱拉爾認為既不能由形成化合物的反應來判斷它的結構，也不能從化合物的特性來判斷結構，當化合物發生反應時，原子在分子中的位置與平時不同，化合物已不是它的本身，而是在起着變化，因而化學家只能認識分子的過去和將來，卻不能知道分子的現在。熱拉爾認為物質是自在的，是人类的智慧無法認識的。在 1843 年他寫道：“關於物體中分子的基團的特性，根本是不能解決的，因為人們的智慧在任何時候都不能徹底的了解到不可測量的微體內部”。他把反映物質的內部本質的現象，看做是純粹主觀的感覺，而沒有任何客觀的內容，這就是後來所流行的結構不可知論的起源。

4. 凱庫勒和古柏爾的工作 德國化學家凱庫勒 (Kekulé) 在思想方法上是和熱拉爾相同的，但他在類型論的基礎上又向前推進了一步。凱庫勒在 1857 年研究了甲烷類型，引入了

“原子价”的概念,提出了“原子价学说”,并根据碳、氢、氧、氮等元素的原子价,在1858年提出了关于碳键学说。同年,苏格兰化学家古柏尔(Couper)也发表了一个类似的学说。他们都肯定碳的原子价是四,碳原子在有机化合物中可以相互结合形成键。为了维持有机物中碳原子四价的概念,凯库勒又提出了双键与三键的概念,这样对于解释当时所知的有机物的同系现象和异构现象以及不饱和化合物的性质,都得到了相当的成功。在1865年凯库勒又将这个理论应用到芳香族的化合物中,提出了在芳香族化合物中,碳原子形成环状的结构,并提出苯分子的结构式——苯的凯库勒结构式。

凯库勒与古柏尔的碳原子四价以及碳键可以相联,碳键概念的确立以及凯库勒结构式的引用,在当时的有机化学上起了很大作用。但是凯库勒仍然不能摆脱热拉尔的概念,醉心从事于多倍和混合类型的研究,引入了多结构的观念。他认为对于同一个化合物可能有好几个合理的结构式,而这些结构式要依据其所表现该化合物的那些转化而定。按照他的意见,为了表示醋酸可能发生的转化,需要八种结构式。在他碰到一个结构式不能满意地解释苯的性质时,他又用另一个苯结构式来解释其性质,并且还提出苯有两种结构的意见。凯库勒并不把这样写出来的结构式当做表示有机物结构的式子,而力图把这些式子只用来表示反应性能。凯库勒认为单靠化学反应不能研究出一个物质的结构。

凯库勒的理论已几乎接近了化学结构理论的基本论点,但是由于他对分子结构的本质并没有明确的概念,因而尽管凯库勒的看法也曾接近新的结构观点,但他仍然不能完全摒弃类型论的概念。

至于古柏尔,虽然号召放弃热拉尔的类型论,但是在表示有机化合物结构时,仅仅由元素的原子价概念出发,而忽略了化学性质,因此他的许多结构式,也并不能反映现实,故工作一开始就中断了。

(二)布特列洛夫化学结构理论

1. 布特列洛夫化学结构理论的创立^[1] 十九世纪中叶,有机化学理论仍然处于一片混乱状态中,结构不可知论是当时极其流行的思想,甚至象高尔伯(Kolb)和武慈等还尖锐地反对说明分子化学结构的一切新企图,认为这一切新的企图原则上是不能实现的。布特列洛夫的新的结构理论是在和结构不可知论的斗争中创立起来的。年青的布特列洛夫就是一个结构可知论者。1851年在他的学士论文中,就已提出他对有机化学的不同看法。他认为这样一个时期就要来到,这时“化学家根据已知物质的某些特性,知道某种变化所处的一般情况,就能够没有错误地预言某些产品的出现,并且不但可以事先规定它们的成分,还可以规定它们的性质”。由于这种结构可知的观点,在原子价的概念出现后,布特列洛夫很快地就认识了原子价对于有机物结构的重大意义,他了解到彼此以原子价相联结的原子,在化合物分子中,必然是严格地处于有秩序分子结构状态中。遂于1861年正式提出了他的结构学说,肯定了分子结构的可知性。阿·米·布特列洛夫的化学结构理论的创立是化学史上最伟大的事件之一,可以和在化学中门捷列夫发现元素周期律,在生物学中达尔文建立进化论等事迹相提并论。只有在化学结构理论建立之后,才促进了有机化学以及与之密切相

关的有机合成工业的迅速发展。化学結構理論是一百年来照耀着有机化学在各方面发展的灯塔。

布特列洛夫在化学結構理論上的成就并非是偶然的。在十九世紀六十年代，化学和化学工业的发展达到了相当高度的水平。聚积了丰富的实验材料，急切需要正确的理論說明，而当时在西欧，特别是在德国，学者們受了康德哲学和黑格尔哲学影响，致使唯心論和机械唯物論限制了科学的发展，因此西欧的化学家們是不能完成这个任务的。与此同时，在俄国的思想界情况則不相同。俄国的科学孕育出了許多卓越的学者和先进的思想家——門捷列夫、雪岑諾夫（Сеченов）、季米列席夫（Тимирязев）、密契尼可夫（Мечников）和其他的許多学者。与資本主义初期的经济发展要求科学发展的同时，革命民主运动也活跃起来了。以赫尔岑（Герцен）、別林斯基（Белинский）、車尔尼雪夫斯基（Чернышевский）和費勃洛留波夫（Добролюбов）为代表的俄罗斯哲学家的思想，对于俄国的先进自然科学家的世界观，有深刻的影响，使他們能够摆脱匍匐的经验主义，而具有唯物主义的世界观，对自然的辯証观点以及战斗的批判精神。布特列洛夫是个真正的俄国爱国者，他一直是关心着俄国的事业，特别是科学中的各个方面。由于他和自己的祖国紧密結合，因而也就能与俄罗斯一起前进。他的分子結構理論的基本观点之所以正确是和他的唯物主义內容密切联系着的。布特列洛夫在对化学的观点上具有唯物辯証法观点的特点，他具有对客观事物可以認識的坚定的信心。在反对唯心主义的斗争中給予唯心主义观点以有力的打击。在1861年9月在德国斯拜尔（Speyer）城所举行的德国自然科学工作者大会上，他坚决地批判了当时极其流行的类型論，特別強調指出类型論是特別为了表示复分解反应中的分解性能，而不是为了表示結構。并指出了“已經到了完全抛弃类型論观点的时候，我們要把对于物质化学性质的理解建立在原子价和化学結構的思想上面去”。由此可見，化学結構理論由布特列洛夫首先提出并不是偶然的。

2. 布特列洛夫化学結構理論的唯物主义內容 布特列洛夫在1861年于斯拜尔所做的报告“論物质的化学結構”中給化学結構下了如下的定义：“从这样的思想出发，物体成分中的每一个化学原子，都参与物体的形成，并在其中以一定数量的和从属于它的化学力（亲力）作用着，我把这种力的分配叫做化学构造。这种分配的结果使得化学原子直接地或間接地相互影响，联合而組成化学质点”。由此可見布特列洛夫提出的化学結構概念，包括了分子中原子的配布和鍵的分配的观念以及分子中各个原子和原子团之間的互相影响。布特列洛夫指出物质成分中的每一分子（按布氏原称化学质点）不是原子的简单堆积，而是原子按一定排列順序的化学結合，在这样結合起来的分子中的每个原子之間，有复杂的化学力相互作用着。这种化学力作用的分配，便叫做物质的化学結構，由于这种分配的结果，各原子直接地或間接地互相影响着，并結合而組成分子。布氏的基本論点是：分子是有內在联系的統一整体，其中各个原子是互相密切联系着、互相依賴着、互相制約着的，而这种分子的內在联系叫化学結構，由于这种內在联系使組成分子的原子在本質上不同于孤立的原子，所以不能机械地把分子的性質还原为其組成原

子的性质的总和(——与当时化学家的论点根本不同之处)。

布特列洛夫给化学结构所下的这个著名的定义恰当地概括了十九世纪六十年代初理论化学的成就;依赖原子、分子、原子价和化学键等观念的确立,而形成了化学结构的概念。

布特列洛夫所引入的关于原子相互影响的概念是化学的基本规律,它是布特列洛夫化学结构理论的一个有机组成部分,也是布氏对待自然现象的辩证观点。布特列洛夫写道“……我们有权说,例如在 CH_3Cl 中三个氢原子和氯原子都只和碳联结,并不直接互相联结;在 CH_2O 中氢和氧也只与碳联结,而并不直接互相联结。但是,从这里却完全不能得出结论说,这些原子完全不表现任何相互影响;只不过这种影响属于另一种范畴——可以叫做并不直接联结的原子之间的相互影响”。布特列洛夫学说指出,分子中各原子的相互作用不但存在于直接相联结的原子之间,而且也存在于不直接相联结的原子之间。前者是主要的,决定分子中的原子团或结构单位的典型性能;后者是次要的,决定属于同一类型的各个反应的特殊性。这种属于同一类型的各个反应所表现的精细区别,决定于个别分子的具体的化学结构。这样就明确地指出了分子的整体性和基团的特殊性的关系,亦即指出了各种官能团在化学反应里的共同性与特殊性的关系。

关于原子间相互影响的理论的发展,布特列洛夫的学生马尔科夫尼科夫(В. В. Марковников)有很大的贡献,在深入讨论这个问题时得出这样的结论:原子的相互影响决定了它们底“化学亲和力单位的特性”,也就是说,原子的相互影响决定了分子中化学键的特性。

从关于原子间相互影响的观念出发,布特列洛夫更进一步发展了他的分子性质对于其化学结构的依赖关系理论的基本论点,在他的“论物质的化学结构”中写道:“……复杂粒子的化学性质决定于其元素的组成部分的性质、数量以及化学结构”。这样,根据对物质化学性质的研究可以确定物质分子的化学结构,知道了化学结构,就可以预见这一物质的许多性质。他进行了许多局部的概括,例如酰氯中的氯,由于和羰基相邻,所以比氯代烷中的氯,具有更大的活泼性等。他强调指出:化学家在自己的实践中所应用的全部化学反应都可以被用来建立实物的化学结构。很明显地,布特列洛夫肯定了通过化学性质的研究,可以推测化学结构。反过来,根据化学结构也可以预见化合物的化学性质,并且还可以判断可能的同分异构体的数目,以及预见尚未被发现的新化合物,犹如由门捷列夫的周期律可以预见尚未发现的新元素一样。布特列洛夫从这个观点出发,在他的丰富的科学实践中,归纳出许多原子团的典型反应,并且以这些知识为根据,运用判断和推理的方法,确定了很多种有机物质的结构。

化学结构理论不仅能解释当时已知的异构现象,确定已经获得的物质的结构,而且也预示了获得新物质的可能性。在1864年布特列洛夫首先成功地解决了许多化合物具有同样组成而其性质各异的问题,确立了許多化合物可能的异构体的数目。曾经预言在当时尚未发现的叔醇的存在,并通过自己的实践光辉地合成了第一个叔醇(三甲基甲醇)。并且根据其化学结构理论得出戊烷有三个异构体存在的结论。