

有机化学简明教程

赵佩瑩 著

广西人民出版社

有机化学简明教程

赵佩莹 著

广西人民出版社

有机化学简明教程

趙佩瑩 著

*

广西人民出版社出版 (南宁市民樂路)

广西省書刊出版業營業許可証第一号

新华书店广西分店发行

广西民族印刷厂印訂

*

开本 787×1092 耗 $\frac{1}{25} \cdot 12 \frac{4}{25}$ 印張 · 字數: 200,000

1957年10月 第一版

1957年10月 第一次印刷 印数: 1—2,000 冊

統一書号: 13113 · 1

定 价: (8)1.20元

內 容 提 要

本書基本上是按照部頒高等农林院校有机化学教学大綱的要求来編写的。

本書在內容上，特別在第五章（羧酸及其衍生物）以前各章中，相当重視了有机理論的介紹和运用。这样做，是因为：1. 羧酸以前各章的主要內容，学生在高中时都已学过，要避免單純性的重复，和使学生能更深刻地理解这些內容，都必须把它們适当的深化；有机理論的运用，在篇幅不能过大的条件下，是最主要和最好的深化方法。2. 有机理論的敘述，和在具体有机物性質理解上的生动运用，对培养学生的独立思考能力，是很有帮助的。

其次，在过去一般有机教材中，有机理論，主要只是分別运用在某些有机物的个别具体反应上，缺乏在各类有机物一般性質理解上的系統运用，因此，常不免使人感到有些支离破碎。本書在編写时，曾努力在各类有机物一般性質的理解上，系統而簡單的运用有机理論；而且，在有机理論的个别主要論点（如鍵本身强度）和解释个别有机物的性質（如芳核的性質）上，还采用了比較适当，但和一般不太相同的概念。

最后，由于蛋白質、醣和油脂在生物体内的新陳代謝，学生在二年级学植物生理、微生物等課程时馬上要应用到，农林院校某些系和专业，虽然開設了生物化学一項选修課程来討論它們，但，还有一些要应用这些知識的系和专业沒有開設这一选修課，而且，开有这一选修課的系和专业的学生也不会全选修它，結果，許多学生在学到这些課程时，由于缺乏蛋白質、醣和油脂新陳代謝的知識，往往感到“一知半解”和“有头无尾”。为此，本書在蛋白質、醣二章中，适当地增加了这方面的最必要的知識。

以上各点，也可以看作是本書的特点。

在教学实践过程中，作者不止一次地按上述情况进行过講授，結果是：学生不仅听得懂，而且还由于有問題要思考和能联系他們的专业需要，学习时，感到很有劲；教师也能在規定时数內，完成全部材料的講授。

郑显通教授对本书的評語

“我認为一本好的高等学校的基础課教本，必須把現代新的知識和新的理論，尽可能地以最显淺的方法作系統而簡要地敘述，来提高这一門科学的水平；同时，又必須累积丰富的教学經驗，根据学生已有的知識基础，由淺而深，循序漸进地使問題易于理解，明确这一門科学的研究途径；并能啓发讀者的积极思維，牢固地掌握这一門科学的专业基础知识，进而可以鑽研較高級的专著。赵教授編著这本书，我認为已具备了上述的条件。

这本书的特点，首先是恰当的运用現代有机的結構理論，对各类有机物的一般性質，特别是各类有机物特征性的官能团，作簡明而扼要的論述。这样，不独把大量的科学事实统一于一个理論的观点上加强了系統化，而且更能使讀者易于理解和記憶。

其次，是充分运用綜合比較和分析的方法，来处理教材，安排順序，把类似的内容，象脂烴和芳烴，醛和酮，杂环化合物等綜合在一起，从結構和性質上比較其異同。对于重点和关键性的問題，还作了較为深入的分析，解釋其原因，多有独到之处。这样，一方面是高度的精簡了教材内容，使篇幅縮減，适合作为教本；另一方面在深度和广度上，比之一般現有的有机化学教本，不独沒有逊色，而且在深度方面或恐还有过之。因此，我認为这本书不独适用于农学院，而其他各高等院校如医学院和师范学院等的一年有机化学課程，都可适用为教本或参考書。”

郑显通 1957. 6. 6.

（注：本文摘录自鄭顯通教授对本書書稿審閱意見一文）

目 次

緒 論

一、有机化学的定义及发展簡史	(1)
二、有机化合物的特性	(4)
三、研究有机物的程序	(6)
四、有机化合物的分类	(9)
五、有机化学与国民經济的关系	(11)
六、本課程的任务与內容	(12)

第 一 章 烴类 (13)

一、脂烴	(13)
二、芳烴	(57)
三、石油	(72)

第二章 卤烴 (78)

一、一元卤烷	(78)
二、一元卤芳	(82)
三、重要的卤烴及其用途	(83)

第 三 章 醇、酚、醚 (86)

一、醇类	(86)
二、酚类	(97)
三、醚类	(102)

第 四 章 醛、酮、醌 (107)

一、醛与酮	(107)
二、醌类	(128)

第 五 章 羧酸及其衍生物.....	(130)
一、飽和一元羧酸.....	(132)
二、飽和二元羧酸.....	(142)
三、未飽和二元羧酸.....	(147)
四、羧酸的衍生物.....	(150)
第 六 章 油脂、磷脂及蜡	(159)
一、油脂.....	(159)
二、磷脂.....	(167)
三、蜡类.....	(169)
第 七 章 羧酸及酮酸.....	(171)
一、羧酸.....	(171)
二、酮酸.....	(181)
第 八 章 醣类.....	(193)
一、单醣.....	(194)
二、式醣.....	(209)
三、多醣.....	(213)
四、生物体内醣的代謝.....	(222)
五、植物体内醣的合成.....	(225)
六、生物体内醣和油脂的相互轉化.....	(228)
第 九 章 萜烯及其衍生物.....	(228)
一、萜烯的概念.....	(223)
二、开鏈萜烯.....	(229)
三、单环萜烯.....	(230)
四、双环萜烯.....	(230)
五、多萜烯.....	(233)

第十章	胺类	(235)
第十一章	氨基酸	(245)
第十二章	蛋白質	(254)
第十三章	杂环化合物	(273)
	一、五节杂环化合物，具有一个杂原子的五元	(273)
	二、六节杂环化合物，具有一个杂原子的六元	(284)
	三、稠系杂环化合物	(287)
第十四章	生物硷	(294)

緒 言

一、有机化学的定义及發展簡史

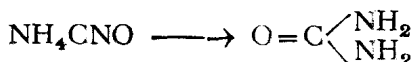
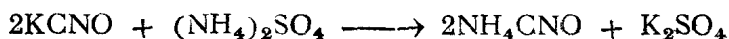
由于社会物質生活發展的需要，古代人民已經开始研究并且应用了有机化学。例如，全世界都公認我国在四千年前已掌握了酿酒，造醋，硝制皮革，从植物中提取藥物、染料及油漆等等具有巨大意义的有机化学方法。

虽然如此，但有机化学的發展并非順利的。

存在于階級社会的兩種宇宙觀——唯心主义世界觀与唯物主义世界觀的斗争，不仅發生在政治、經濟和其他自然科学的領域內，也具体地表現在有机化学發展的过程中。

十七、十八世紀的化学家都認為：来源于有生命的动植物的物質是有机物，属于有机化学研究的范围；来源于无生命的矿物物質是无机物，属于无机化学研究的范围。有机物与无机物完全不同，有机物是受一种不可思議的、神祕的“活力”所支配，人只能分析它，但不能在實驗室里合成它。这种唯心的“活力論”，长期地危害着有机化学的發展。

在“活力論”統治有机化学的长时期中，企圖用人工制造有机物的工作，始終未曾停止过。迄1828年德国化学家烏勒，首先由无机物的氰酸鉀与硫酸銨共热，合成了第一个有机物——动物新陈代謝的产物尿素：



氰酸銨

尿素

烏勒的这一發明，不仅証明了有机物及无机物間无明确的界限，也証明了有机物及无机物的变化，都遵守同一的化学規律，使得有机化学这一名詞，失去了它原定的意义。但唯心論者仍坚持反动的“活力論”，認為生物体排泄出来的尿素，是位于有机物与无机物边缘的物質，所以，它的形成也就不需要什么“活力”的帮助。及至1854年法国化学家伯特劳合成了脂肪，1861年俄国化学家布特列洛夫合成了醌类物質，醌和脂肪在有机体生命中都是重要的有机物，由于这些有机物居然能在實驗室中由无机物制造的成功，使唯心的活力論，遭到了徹底地摧毀。同时，由于分析技术的改进，發現在所有的有机物中都含有碳及氢元素，这才确定了有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的組成、性質、結構、合成及其变化規律的科学。

能夠合成許多有机化合物，并且能分析許多有机物質，还不能促使有机化学成为象現在我們所理解的那樣的一門科学。只有在天才的布特列洛夫搜集了大量的實驗資料，創造出一个統一的，既能說明已經存在的事实，又能作为將來工作准繩的化学結構理論后，有机化学才具备了迅速發展的基础。这个理論的主要内容是：①有机化合物分子中的原子是以一定次序互相鏈合的。改变了这种次序，就会生成具有另一种性質的物質。②分子中各原子互相影响。这种影响不仅限于直接鏈合的原子，也包括了間接鏈合的原子。分子的性質，还決定于这种影响。③每一个化合物只能有一个合理的結構式。因此，根据化学性質的研究，可以确定物質的化学結構；反之，根据物質的化学結構，也可以一般地推知該物質的化学性質。

这个理論是建筑在唯物主义基础之上，是以物質的化学性質与其分子結構的統一概念为根据，是把化学变化看成化学結構变化的。由这个理論武装起来的有机化学家，才能确定極易变化的天然化合物的結構；

并且可以預見合成的方法和未知化合物的性質。

資產階級的學者是不願拋棄唯心論的。歐美的化學家在有機化學的領域中又出現了另一唯心論的形態。這種形態便是“共振論”。共振論的基礎是建立在分子多結構以及結構不可知的錯誤觀念上。他們認為同一個分子可以有幾個，甚至幾百個不同的結構，同時共振而存在。例如苯的分子有五個結構，萘有 42 個，蔥有 429 個。根據這個學說，一個分子的結構，不是由一個固定的式子來表示，而是用雙箭頭（ $\longleftrightarrow$ ）連接幾個，甚至幾百個不同的式子來表示的，例如苯分子的共振結構如下式：



這五個不同的結構式，都被認為不是每一個結構單獨存在，而是同時在苯分子中共振而存在的。

這種共振的概念既沒有實驗的根據，也沒有理論的基礎，純粹是空想的。因此，它就解答不了有機化學的理論和實際上的基本問題。

于是在有機化學的領域中，再一次展開了激烈的鬥爭。蘇聯的學者揭發了“共振論”的一切缺陷性，和它的危害性。並確定了有機化學發展的首要方向，必須是有機合成和與此相關連的有機化合物的性質和結構的研究。理論的有機化學最重要的任務，是創造性地來發展、擴大和深入研究布特列洛夫學說。

蘇聯學者的這一勝利，對於有機化學今後的發展，實具有極其重要的意義。

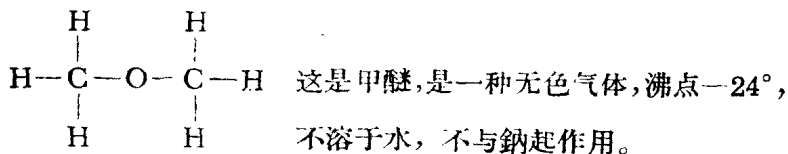
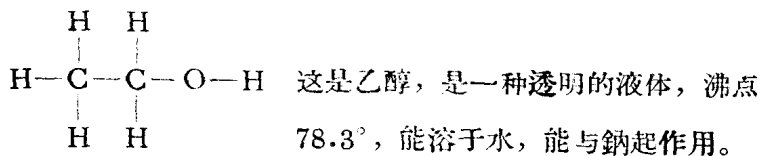
我們相信：在優越的社會主義制度里，在布特列洛夫結構理論的光輝照耀下，有機化學將會配合工業建設而得到更迅速更廣泛的發展。

二、有机化合物的特性

有机化合物和无机化合物之間，本沒有明显的界限，但由于絕大多數的有机物都是共价化合物，而絕大多數的无机物是离子化合物，因而它們一般地有下列的區別：

1. 有机化合物反应徐緩而且多副反应；无机化合物則反应迅速而少副反应。
2. 有机化合物多不导电，无机化合物多能导电。
3. 有机化合物比无机化合物具有較低的沸点和熔点。
4. 有机化合物多不溶于水，无机化合物則多易溶于水。
5. 有机化合物多有異构体，无机化合物就很少有。

異构体：組成和分子量都相同，但各原子所排列的位置不同，性質也因之而異的分子，叫做同分異构体，簡称異构体。例如，乙醇和甲醚的組成都是 C、H、O，二者的分子式都是 C_2H_6O ，但因氧原子所在的位置不同，它們的性質也就迥然不同了：



異构体的性質的差異，是由于在結構中量变的結果。在这种情况下的量变，应作为原子互相联系的能量的变化来了解。

为什么有机化合物会有这些特性？

首先是由于碳原子，其次也是由于氢原子，具有特殊性質的原故。

元素的性質和它最外層电子軌道的电子数有关。惰性气体的原子結構是最安定的体系。它們的最外層电子軌道的电子数，除氦原子由两个电子构成外，其余都是由八个电子构成的。惰性气体以外的其他元素的原子，都有变成和惰性气体相当的最安定体系的傾向。它們可以通过其最外層电子的得失和最外層电子的共有两种途徑来达到这一目的。由前一途徑所构成的化学鍵，叫做离子鍵；由后一途徑所构成的化学鍵叫做共价鍵。

碳原子恰在周期表的中央，即在氮和氖等距离的地方。它的K—电子層是由两个电子构成，L—电子層是由四个电子构成的。它如果要想取得四个电子，变成氖的安定体系，由于依次遞增的电子数对于新加入的电子的排斥力也將因而增加。这就是說，它取得第二个电子比取得第一个电子困难；取得第四个电子比第三个电子更加困难。它要想失去四个电子而变成氮的安定体系，也会一样地發生程度几乎相等的困难。

碳原子既沒有授受电子的傾向，所以，它不与他种元素以离子鍵結合，它只能借着共价鍵与他种元素結合而成稳定的化合物。碳原子間既可借单鍵($C-C$)、双鍵($C=C$)或叁鍵($C\equiv C$)鍵合成鏈，又可以互相鍵合成环。在高级烷烴中，有以94个碳原子以单鍵鍵合而成一个化合物的。

氢原子K—电子層上只有一个电子。它通过得电子或失电子，以达到安定状态的能力也差不多相等。它只能与其他原子形成一个单鍵，而且它和碳結合形成的单鍵共价鍵的稳定度，由于它們在周期表上的位置很鄰近，比碳与一般元素形成的单鍵来得大些。因此，通过它和碳的化合，就可以使碳原子除供碳碳之間鍵合外的原子价得到稳定的飽和。

相对碳原子而言，周期表上的其他元素均有比較高的金屬性（失电

子性質)或非金屬性(得电子性質)。例如,周期表上在碳右方的氮得电子性質比碳強,周期表上在碳紧左方的硼失电子性質比碳強,而和碳同族,紧在碳之下的硅,也有比碳稍強的失电子性質。因此,均不能形成和碳化合物性質等同的化合物体系。

三、研究有机物質的程序

(I)有机物質的分离和提純:

在研究有机物質以前,应先將它們加以分离,提純,然后測定它們的純度。分离固体混合物最常用的方法,是利用物質溶解度的不同,把混合物用一种能多溶解目的物,而少溶解雜質的溶剂,加热溶解,过滤,蒸出溶剂,即可达到目的。

提純固体物質时,常利用結晶法:把固体物質溶解在尽可能少量的适当溶剂中,趁热过滤,滤液冷后,溶質即結晶析出。

分离不相溶和的混液时,要利用分液漏斗。

提取一种溶解在液体中的物質时,常用浸提法。

分离液体混合物时,常用分餾法。

分离一种容易和水蒸气一起揮發的物質时,常利用水蒸气蒸餾法。这个方法不仅适用于液体,而且也可适用于固体物質(不溶于水的)。

提純容易分解的物質,可以利用減压蒸餾。

測定物質的純度,普通是測定它的物理常数。最常用的是測定熔点和沸点。純粹化合物都具有定值和尖銳的熔点与沸点。

(II)有機物的分析:

有机物質提純后,先进行定性分析,来測定組成的元素;再行定量分析,以測定各組成元素的百分比,定性分析方法詳見于实验部分,定量分析的方法可參閱有机分析專書。

(III) 實驗式的推求：

表示分子中各种原子数目間最简单的比例的化学式，叫做实验式。例如，某化合物由于定性分析的结果，知道它是由碳、氢、氧三种元素组成的；由定量分析的结果，知道它所含的：

$C = 40.01\%$ ， $H = 6.70\%$ ，則 $100 - (40.01 + 6.70) = 53.3\%$ 必是氧的百分比。用各元素的原子量去除所含元素的百分比，便得各种原子数的比例：

$$C = 40.01 \div 12 = 3.33$$

$$H = 6.70 \div 1 = 6.70$$

$$O = 53.3 \div 16 = 3.33$$

用三数中最小的 3.33 去除各数，便可得到各种原子数目最简单的比例：

$$C:H:O = 1:2:1$$

由此可見，这个化合物分子中，每有一个碳原子，就应有两个氢原子和一个氧原子。所以，它的实验式应为 CH_2O 。

(IV) 分子式的测定：

实验式只表示分子中各种原子数目間的比例，而不是分子中各种原子的实际数目。分子式可能是实验式的二倍或三倍，也可能这一实验式就是它的分子式。例如，实验式 CH_2O 可能是甲醛 ($HCHO$)，也可能是乙酸 ($C_2H_4O_2$) 或乳酸 ($C_3H_6O_3$)。要解决这一问题，須借测定分子量来决定。

用实验方法测定该物质的分子量，然后按照实验式加以计算，再与实验数值比较。例如，乙酸 ($C_2H_4O_2$) 分子量的实验数值等于 60，而按照已经确定的实验式 CH_2O 所计算的分子量为：

$$12 + 1 \times 2 + 16 = 30$$

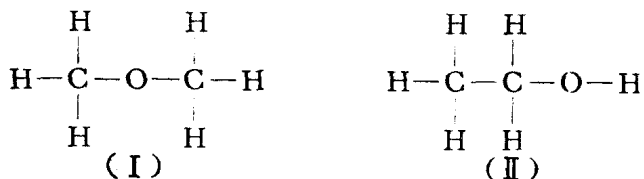
实验值的分子量恰等于实验式数值的二倍，所以，它的分子式为 $C_2H_4O_2$ ，因而确定该物质是乙酸而不是甲醛或乳酸。

(V) 分子结构式的推求：

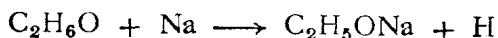
一个既能表示分子中各原子互相结合的次序，又能表示该分子性质的化学式，叫做结构式。

只知道分子式而不知道它的结构式，对于这一物质的了解，仍不完全。因为分子式相同，而分子中各原子间互相结合的次序不同，便产生同分异构体。在研究有机化学中，确定分子中各原子互相结合的次序，是一件重要而困难的工作。普通解决这一问题，是根据研究物质的各种变化，首先确定分子中有哪些原子团存在，然后才能确定各原子互相结合的次序。最后用这一物质的合成来加以证实。

例如：乙醇，根据元素分析及分子量测定的结果，决定它的分子式为 C_2H_6O 。又根据碳是四价元素，氢是一价元素，氧是二价元素的原则来排列，则乙醇分子中各原子互相结合的次序，在理论上可能有如下列两式：



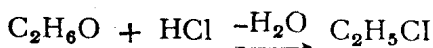
那一种最合理呢？要解决这一问题，须从研究它的化学性质和变化入手。乙醇和金属钠发生激烈反应，结果乙醇分子中的六个氢原子，仅有一个能被金属钠取代，同时生成乙醇钠 (C_2H_5ONa)：



这一事实说明式 (I) 是不正确的，因为式 (I) 中六个氢原子占有同等位置。而式 (II) 是比较符合于我们所观察的化学变化，因为这里有一

个氢原子所占的位置与其余五个氢原子的位置不同，它不直接与碳原子相連，而是通过氧原子和碳原子相連的。

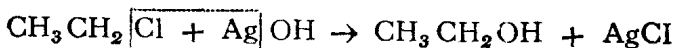
另一个醇的化性，是乙醇和氯化氢經脱水剂的作用后，可成氯代乙烷 (C_2H_5Cl)：



这一事实，說明乙醇分子中含有一个羟基，($-OH$)，与式(II)也相符合。

由上述二事实，可以推断(II)式可能是乙醇的分子結構式；这一推断，还必须由已知分子結構式的物質合成乙醇来証实。

將已知分子結構式的氯乙烷和氢氧化銀作用，可得乙醇：



由此可見，(II)式是乙醇的分子結構式。

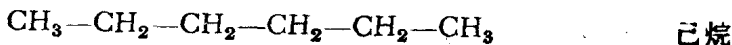
分子結構式的決定，除了化学方法外，还可以采用X—射綫分析，紅外綫分析等物理方法。物理方法一般比化学方法簡便而且迅速。

当然，不能說，一物質的分子結構式決定后，对該物質的研究就算完全完成了。我們还应全面地研究它的性質、用途和更好的合成方法。

四、有机化合物的分类

(I)按照碳鍵的类型来分类：

1. 开鍵化合物也叫做脂肪族化合物，因为脂肪或类似脂肪的物質都屬於这类化合物。例如：



2. 环鍵化合物：

(甲) 碳环化合物：