

283759

高等学校交流讲义

有机化学

YOUJI HUAXUE

上册

南京大学化学系有机化学教研组编

人民教育出版社

高等学校交流讲义



有 机 化 学

YOUJI HUAXUE

上 册

南京大学化学系有机化学教研组编

人 民 教 育 出 版 社

A thick, textured horizontal line at the bottom of the page, possibly representing a binding edge or a decorative separator.

高等学校交流讲义

有 机 化 学

YOUJI HUAXUE

下 册

南京大学化学系有机化学教研组编

人 民 教 育 出 版 社

本书按官能团分类原则,以脂肪族与芳香族合并的体系编写的,分上、下册出版。上册包括烃类、及其卤素衍生物和含氧衍生物;下册包括其他各类化合物,以及高分子、染料、天然产物等专章。可作为综合大学、高等师范学校化学各专业用教材。

有 机 化 学

上 册

南京大学化学系有机化学教研室

人民教育出版社出版 高等学校教学用书编辑组
北京宣武门内大街27号
(北京市书刊出版业营业所刊出字第2号)

上海大东集成联合印刷厂印刷
新华书店上海发行所发行
各地新华书店经售

统一书号 16010·1000 开本 787×1092 1/16 印张 28 4/8
字数 687,000 印数 1—14,000 定价 (4) 本 1.80
1961年7月第1版 1961年7月上海第1次印刷

本书按官能团分类原则,以脂肪族与芳香族合并的体系编写的,分上、下册出版。上册包括烃类、及其卤素衍生物和含氧衍生物;下册包括其他各类化合物,以及高分子、染料、天然产物等专章。可作为综合大学、高等师范学校化学各专用教材。

有 机 化 学

下 册

南京大学化学系有机化学教研组编
人民教育出版社出版(北京景山东街)
北京市报刊出版业营业登记证出字第2号

上海大东集团联合印刷厂印装
新华书店上海发行所发行
各地新华书店经售

统一书号18710·1101 开本787×1092 1/16 印张28 3/8
字数624,000 印数1—12,800 定价(4) 5.20
1981年10月第1版 1981年10月上海第1次印刷

上册目录

序.....	1
第一章 緒論	3
§ 1.1 有机化合物和有机化学.....	8
§ 1.2 研究有机化合物的一般方法.....	6
§ 1.3 化学结构学說.....	11
§ 1.4 共价鍵的量子力学观念.....	17
§ 1.5 共价鍵的特性.....	23
§ 1.6 有机化合物的分类.....	26
第二章 烷烴	28
§ 2.1 烴的分类.....	28
§ 2.2 烷烴的同系列及同分异构.....	29
§ 2.3 烷烴的命名.....	31
§ 2.4 烷烴的来源和制法.....	32
§ 2.5 烷烴的物理性质.....	35
§ 2.6 烷烴的化学性质.....	37
§ 2.7 游离基反应.....	41
§ 2.8 个别化合物.....	43
第三章 烯烴	45
§ 3.1 烯烴的同分异构和命名.....	45
§ 3.2 烯烴的命名.....	47
§ 3.3 烯烴的来源和制法.....	48
§ 3.4 烯烴的物理性质.....	49
§ 3.5 烯烴的化学性质.....	50
§ 3.6 加成反应的历程.....	55
§ 3.7 个别化合物.....	57
第四章 炔烴和二烯烴	58
§ 4.1 炔烴.....	58
§ 4.2 二烯烴.....	68
第五章 脂环烴	70
§ 5.1 脂环烴的同分异构及命名.....	70
§ 5.2 脂环烴的制法.....	72
§ 5.3 脂环烴的物理性质.....	73
§ 5.4 脂环烴的化学性质.....	74
§ 5.5 碳环的张力及无张力学说.....	76
§ 5.6 个别化合物.....	79
第六章 单环芳烴	82
§ 6.1 芳香族化合物的来源.....	82
§ 6.2 芳烴的分类.....	84
§ 6.3 苯的结构.....	84
§ 6.4 单环芳烴的同分异构及命名.....	92
§ 6.5 单环芳烴的制法.....	94
§ 6.6 单环芳烴的物理性质.....	98
§ 6.7 单环芳烴的化学性质.....	98
§ 6.8 苯环上的取代定位法则.....	102
§ 6.9 定位法则的解释.....	107
§ 6.10 个别化合物.....	110
第七章 多环芳烴	112
§ 7.1 多环代脂烴.....	112
§ 7.2 联苯和联多苯.....	119
§ 7.3 萘芳烴.....	120
§ 7.4 茈萘脂环烴及稠茈萘脂环烴.....	133
§ 7.5 高級稠苯烴.....	134
§ 7.6 非苯芳烴 - 黃.....	137
第八章 卤代烴	139
§ 8.1 一卤代烴.....	139
§ 8.2 不飽和一卤代烴.....	144
§ 8.3 多卤代脂烴.....	146
§ 8.4 卤代芳烴.....	151
§ 8.5 氟化物.....	155
§ 8.6 取代反应的历程.....	157
§ 8.7 消去反应的历程.....	161
第九章 醇	163

§ 9.1 一元醇.....	163	§ 9.3 分子蒸馏.....	182
§ 9.2 二元醇及多元醇.....	177	§ 9.4 醇的无机酯.....	184
第十章 酚			188
§ 10.1 酚的分类及命名.....	188	§ 10.4 酚的化学性质.....	190
§ 10.2 酚的一般制法.....	189	§ 10.5 个别化合物.....	197
§ 10.3 酚的物理性质.....	190		
第十一章 醚			204
§ 11.1 醚的分类及命名.....	204	§ 11.3 醚的物理性质.....	207
§ 11.2 醚的制法.....	206	§ 11.5 醚的化学性质.....	207
§ 11.3 合成路线的选择.....	206	§ 11.6 个别化合物.....	210
第十二章 醛和酮			214
§ 12.1 饱和一元醛和酮.....	214	§ 12.3 饱和二元及多元醛酮.....	251
§ 12.2 羰基反应的历程.....	247		
第十三章 不饱和醛、酮及醌			259
§ 13.1 不饱和醛及酮.....	259	§ 13.3 醌类.....	260
§ 13.2 烯酮.....	266		
第十四章 取代醛及酮			284
§ 14.1 卤代醛及酮.....	284	§ 14.3 醇醛及酮酮.....	293
§ 14.2 醇醛及酮酮.....	287	§ 14.4 芳醛酮及芳酮.....	299
第十五章 羧酸			303
§ 15.1 分类及命名.....	303	§ 15.4 化学性质.....	309
§ 15.2 羧酸的制法.....	304	§ 15.5 羧酸的结构对酸性的影响.....	313
§ 15.3 物理性质.....	306	§ 15.6 个别化合物.....	316
第十六章 羧酸衍生物			321
§ 16.1 酰卤, 酸酐, 酯及酰胺.....	321	§ 16.3 酯和异腈.....	336
§ 16.2 酯化和水解的历程.....	334	§ 16.4 碳酰的衍生物.....	340
第十七章 取代酸			349
§ 17.1 卤代酸.....	349	§ 17.4 乙酰乙酸乙酯和互变异构.....	362
§ 17.2 羟基酸.....	352	§ 17.5 乙酰乙酸乙酯及丙二酸酯在合成上的应用.....	367
§ 17.3 氧代酸.....	361		

下册目录

第十八章 硝基化合物373	
§ 18.1 硝基化合物的制法.....373	§ 18.4 芳环上的亲核取代反应.....383
§ 18.2 硝基化合物的物理性质.....376	§ 18.5 个别化合物.....384
§ 18.3 硝基化合物的化学性质.....377	
第十九章 胺389	
§ 19.1 胺的制法.....389	§ 19.3 胺的化学性质.....397
§ 19.2 胺的物理性质.....395	§ 19.4 个别化合物.....405
第二十章 重氮和偶氮化合物409	
§ 20.1 芳香族重氮化合物.....409	§ 20.3 偶氮化合物.....422
§ 20.2 脂肪族重氮化合物.....418	
第二十一章 含硫化合物424	
§ 21.1 含硫化合物的分类和命名.....424	§ 21.4 羧酸、磺酸衍生物和亚砷酸.....430
§ 21.2 硫醇和硫酯.....425	§ 21.5 砷酮的衍生物.....436
§ 21.3 硫醚、二硫化物、亚砷和砷.....428	
第二十二章 元素有机化合物438	
§ 22.1 概論.....438	§ 22.5 第四族元素的元素有机化合物.....450
§ 22.2 有机硅化合物.....442	§ 22.6 第五族元素的元素有机化合物.....453
§ 22.3 第二族元素的元素有机化合物.....444	§ 22.7 过渡金属的有机金属化合物.....457
§ 22.4 第三族元素的元素有机化合物.....449	
第二十三章 杂环化合物459	
§ 23.1 五节杂环化合物.....463	§ 23.3 稠环杂环化合物.....490
§ 23.2 六节杂环化合物.....481	
第二十四章 立体异构505	
§ 24.1 旋光异构.....506	§ 24.3 构象.....537
§ 24.2 几何异构.....530	§ 24.4 反应历程中的立体化学因素.....542
第二十五章 碳水化合物551	
§ 25.1 概論.....551	§ 25.3 寡糖类.....577
§ 25.2 单糖类.....552	§ 25.4 多糖类.....582
第二十六章 脂类587	
§ 26.1 脂类的分类与提取.....587	§ 26.4 磷脂.....599
§ 26.2 油脂.....587	§ 26.5 蜡.....601
§ 26.3 合成表面活性剂.....595	
第二十七章 氨基酸及蛋白质608	
§ 27.1 氨基酸.....608	§ 27.5 核蛋白.....633
§ 27.2 多肽.....611	§ 27.6 酶.....636
§ 27.3 蛋白质的通性.....622	§ 27.7 滤过性病毒及毒素.....641
§ 27.4 蛋白质的结构.....627	
第二十八章 硝类642	

下册目录

§ 28.1 概論.....	642	§ 28.6 双萜.....	662
§ 28.2 萜類单萜.....	643	§ 28.7 叁萜.....	664
§ 28.3 单环单萜.....	647	§ 28.8 肆萜——胡萝卜类色素.....	666
§ 28.4 二环单萜.....	653	§ 28.9 值萜.....	668
§ 28.5 倍半萜.....	659	§ 28.10 萜类的生源合成.....	669
第二十九章 甾型化合物			670
§ 29.1 概論.....	670	§ 29.4 甾心式及構造.....	682
§ 29.2 甾醇类.....	677	§ 29.5 甾型皂素.....	635
§ 29.3 胆甾类.....	683	§ 29.6 甾型激素.....	683
第三十章 植物碱			692
§ 30.1 植物碱的存在, 提取方法和一般性质.....	692	§ 30.4 几种主要的植物碱.....	700
§ 30.2 确定植物碱结构的一般方法.....	693	§ 30.5 植物碱的生源合成.....	715
§ 30.3 植物碱的分类.....	697		
第三十一章 石油			717
§ 31.1 石油的加工.....	717	§ 31.3 天然气和油母頁岩.....	724
§ 31.2 合成液体燃料.....	723		
第三十二章 高分子有机化合物			726
§ 32.1 概論.....	726	§ 32.4 合成树脂.....	739
§ 32.2 高分子化合物的一般研究方法.....	729	§ 32.5 天然橡胶及合成橡胶.....	751
§ 32.3 合成高分子化合物的方法.....	733	§ 32.6 元素有机高分子化合物.....	757
第三十三章 染料			760
§ 33.1 颜色与化学结构.....	760	§ 33.5 重氮染料.....	773
§ 33.2 染料的分类.....	763	§ 33.6 醌亚胺染料.....	775
§ 33.3 偶氮染料.....	764	§ 33.7 硝化染料.....	779
§ 33.4 三苯甲烷染料.....	780	§ 33.8 活性染料.....	781
第三十四章 吸收光谱和核磁共振谱在有机化学中的应用			784
§ 34.1 吸收光谱的类型.....	784	§ 34.3 电子光谱(紫外及可见光谱).....	789
§ 34.2 红外光谱.....	785	§ 34.4 核磁共振谱.....	791
上册习题.....			1
下册习题.....			21

序

从1951年起南京大学化学系在有机化学教学中开始采用自编讲义。在这以前,我们一直采用通行的脂肪族和芳香族分开的系统。在教学过程中总是感觉到第一学期的讲授不能和实验很好地配合,因为在实验课中有关脂肪族化合物的实验较少。为了使讲授和实验更紧密地配合,使官能团的性质更加突出,以及避免不必要的重复,留出更多的时间来介绍有机化学中的新成就和它在工农业生产中的应用,我们采用了按官能团分类、脂肪族和芳香族混合的系统,并开始试编讲义。当时照这种体系编写的教科书不多,仅有的几本都非常简单,不适合于综合大学化学系的要求。因此我们不得不一面试验,一面改进。经过几年的摸索,逐渐积累了比较完整的资料。

1959年根据教学上新的需要,我们对旧的讲义进行了全面的改编,补充了一些新的材料,删去了一些陈旧的材料,在理论上适当加深,并尽可能地结合实际问题。这个工作在1960年上半年尚未全部完成。由于形势的发展,我们感觉到已改编的讲义仍不能完全适应教学的要求。因此又根据教学中所取得的一些经验进行修改。

这份讲义还很不成熟,许多缺点尚待改正,但是为了争取读者的批评和帮助,我们还是将原稿整理加工,交人民教育出版社出版。

在我们几年来使用这份教材的过程中,曾发现下列一些问题,尚未能很好地解决:

1. 由于采用混合系统,可能会忽略环系化合物的特点。虽然我们在主观上曾特别注意避免这一缺点,但实际上在本书中某些环系化合物的特点仍不够突出。例如关于脂环族化合物及稠环芳烃衍生物的材料安排得过于分散。是否应当集中?
2. 立体化学这一章是否应当提前讲授,使在前面通论部分即能运用立体化学的概念。
3. 某些专章例如“石油”与“脂类”等是否可适当提前讲授,使同学能够较早地联系实际。

关于上述问题,希望读者在使用过程中注意并提出意见,供我们今后修改时参考。

此外,由于参加编写工作的人较多,各章取材繁简,叙述方式不尽一致;由于编者水平所限,对某些问题的处理可能有错误或不适当;在整理抄写过程中难免有错误和遗漏。在这些方面都希望读者提出批评和修改意见。

在试用混合系统的过程中,我们也发现它有一些优点。除了能使实验的选择更灵活,及讲授的时候避免重复、节省学时以外,对各类化合物的性质可以进行较广泛的比较,使有机化合物的结构和性能之间的关系表现得更加突出;把重要的理论问题如立体化学、各类反应的历程等适当集中,可以比较全面和深入地进行讨论,使学生得到比较完整的概念;专章讨论

天然产物及有机化学在工业上的应用，可以比较广泛地介绍新的成就而不使基础部分显得太臃肿。在这些方面我们成功的经验还很少，希望读者在使用中注意这些问题，创造更多更好的经验。

这本书是我们不断学习党的教育方针，通过教学实践而逐步编写成的。如果有一些可取的地方，首先应归功于在党鼓舞下历年来参加南京大学化学系有机化学教学工作的全体同志。其次要感谢历届同学的协作和他们提出的批评及建议。兰州大学刘有成教授、南开大学王积济教授及北京大学蒋頌健同志对原稿提出了许多宝贵的意见和建议，对我们的工作有很大的帮助；南京大学化学系三年级部分同学在人民教育出版社工作同志的指导下参加了原稿的抄写和绘图工作；谨向他们表示真挚的谢意。

編者

一九六一年四月于南京

第一章 緒論

§ 1.1 有机化合物和有机化学

一、有机化学的定义 有机化合物就是碳化合物，有机化学就是碳化合物的化学。有些简单的碳化合物，如二氧化碳、一氧化碳、碳酸盐等和典型的无机物非常相似，通常在无机化学中讨论。但这种化合物的数目不多。

有机化学也可以看作是碳氢化合物及其衍生物的化学。这个定义更能反映有机化学的特点。

把碳化合物和其他元素的化合物分开，作为一门独立的学科来研究，其主要原因如下：

1. 碳化合物的数目众多，现在已知的碳化合物在一百万以上，而其他元素的化合物总共只有五万左右。

碳化合物数目特别多的原因，首先是由于碳原子互相结合的能力特别强，一个分子中可以含有碳原子的数目，几乎没有限制。例如在聚乙烯分子中可以含有二十万以上的碳原子。其次是由于碳化合物中同分异构现象非常普遍。分子式相同而性质不同的化合物叫同分异构体，这种现象叫做同分异构。同分异构现象产生的原因是由于分子中原子可以按不同次序相连接。

2. 碳化合物有广泛巨大的实际用途，并在生物的生命活动中起着重要的作用。

3. 典型的有机化合物和典型的无机化合物在性质和反应能力上都有显著的差异，研究有机化合物时需要使用一些特殊的研究方法。

一般的有机化合物都可以燃烧，而绝大多数的无机化合物却不能燃烧。有机化合物的挥发性较大，通常是以气体、液体或低熔点固体的形式存在的，大多数固体有机化合物的熔点在室温和 400° 之间。无机化合物通常不能熔化或难于熔化。有机化合物通常不易溶解于水，而无机化合物则较易溶解。有机化合物的反应一般进行得比较慢，通常需要加热，使反应加快，并且常有副反应发生，产量很少能达到 100%，能达到 85—90% 已经是很好的了。而无机化合物的反应则可以在瞬息间完成。

这些特性并不是有机化合物的绝对标志。有的有机化合物不能燃烧或熔点很高，有的有机反应可以爆炸式的进行。但是这些相对性的标志加在一起，却可以在较大程度上反映有机化合物的特殊性。

有机化合物和无机化合物性质上的差异，主要是由于分子中化学键的本性不同。一般有机化合物是以共价键结合起来的，而典型的无机化合物则是用离子键结合起来的。

4. 有机化学的研究对象是高度组织的物质（碳氢化合物及其衍生物）。

二、有机化学的发生和发展 有机化学是在人类生产活动的基础上发生和发展起来的。而有机化学的发展又对生产起推动作用。

人类在生活和生产活动中首先是制取和使用由有机物所组成的混合物。例如我国在新石器时代(公元前三千年左右),即已学会利用蚕丝。在周代(公元前1160—771年),即已广泛使用天然染料。至迟在公元前一千年,即已由淀粉水解制造饴糖。至于利用各种植物来医疗疾病,则是我国医学的特色。

随着生产技术和生产工具的改良,逐渐制出了一些比较纯粹的有机物。例如我国在唐朝时(约在公元第八世纪)制出了酒精含量较高的烧酒。阿拉伯的炼丹家改进了蒸馏技术,在公元900年左右制得了近于纯粹的酒精。十六世纪中欧洲的制药化学家在寻求可以治病的药物的过程中分离出来一些新的有机化合物,如香精油、酒石酸、丙酮、乙醚等。

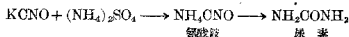
随着工业的兴起,到了资本主义时期,化学逐渐发展成为一门科学。不但制出了纯粹的化合物,还确定了它们的组成,研究了它们的性质。在这些工作的基础上发现了有机物和无机物之间的差异,逐渐形成了科学的有机化学。这是在十九世纪中,因此科学的有机化学具有一百多年的历史。

人类对物质的认识是先石到它们的外部联系,然后才了解它们的内部联系。在制药化学时期,物质分类的标准是它们表面的性质,如挥发度、可燃性、稠度、变异性等。例如动物油和硫酸由于稠度相似被分在“油”的一类,糖和醋酸铅由于甜味相似也被放在一起。在十七世纪中开始根据来源把物质分成矿物、植物和动物物质三类。这对物质的研究起了一个指导作用,但仍没有牢固的科学基础。例如当时把石油当作矿物物质,把从草木灰中得到的苛性钾当作植物物质,从动物骨骼中得到的磷酸盐当作动物物质。在十八世纪末期,分离出了许多纯粹的有机物,推动了深入的研究工作。拉瓦锡(Lavoisier, 1743—1794)分析了大量的有机物,发现植物物质通常是由碳、氢和氧所组成的,动物物质中除了碳、氢、氧以外还含有氮。当时的化学家虽然仍旧把物质分成三类,却已注意到植物物质和动物物质有很多相似的地方,而它们与矿物物质之间则有很大差异。随着研究工作的发展,逐渐发现植物物质和动物物质之间并没有本质上的区别。例如蒸馏蚂蚁所得到的蚁酸也可以由糖的氧化得到,在它的组成中并没有氮,而咖啡和别的植物碱中却含有氮。油脂既存在于植物中,也存在于动物体内。这些事实迫使化学家把植物物质和动物物质合并为一类,即有机物。

在十九世纪初期,化学家还不知道由无机物合成有机物的方法。而他们已经注意到有机物在生物体中生成的条件与实验室中制备无机物的条件完全不同。在生物体中化学过程在室温或略高的温度下进行,并且完全用不到强酸、强碱等试剂。许多极其复杂的化合物,如糖、脂肪和蛋白质等,在生物体中却能够从二氧化碳、水、氮、无机盐等简单的原料生成。生命现象的特点是生长和繁殖,这在无机界中又是完全没有的。当时在生物学中正流行着生命力学说,认为生命现象是由一种神秘的生命力所引起的。这种唯心的观点对化学家也发生了影响,他们认为有机物是在生物体中生命力的影响下生成的,不能用人工的方法从无机物合成。当时著名的瑞典化学家柏尔蔡留斯(Berzelius, 1779—1848)是生命力学说的代

表,他认为有机化学研究的对象是在生命力影响下生成的物质。这样,把化合物分成有机和无机两类的原由就归结于一种神秘而不可知的生命力的存在。这种唯心的观点否定了由无机物合成有机物的可能性,在一定的时期内阻碍了有机化学的进一步发展。

随着时代的前进,有机化学研究工作逐渐由分析发展到合成。1828年德国化学家浮勒(Wöhler, 1800—1882)加热氰酸铵而得到了尿素,即从无机物合成了有机物。



合成氰酸铵的原料是氨气和氰酸,这在当时还是从动物的皮、角、血等制得的。并且尿素又是动物的排泄物。因此浮勒的发现并没有动摇化学家对生命力的信仰。1845年科耳贝(Kolbe, 1818—1884)用木炭、硫磺、氯气和水作原料合成了醋酸。他所用的原料都是简单的无机物,而产物则是典型的有机物,这样就肯定地证明了有机物的生成不需要生命力的帮助。后来脂肪、糖这些复杂的有机物也在实验室中合成了。生命力学说逐渐被抛弃了。

生命力学说虽然被推翻了,而有机物和无机物的区分却仍旧保留下来。同时化学家注意到所有的有机物中都含有碳,因此从十九世纪中叶起就开始把有机化学看作是碳化合物的化学。但是科学是根据研究对象所具有的特殊矛盾性来划分的。有机化学所研究的对象不是碳元素而是高度组织的碳氢化合物及其衍生物。因此朔尔累门(Schorlemmer)把有机化学看作是碳氢化合物及其衍生物的化学,这更能反映有机化学的特点。

三、有机化学的重要性 有机化学的发展和工农业生产的发展是分不开的。工农业的发展提出了许多迫切需要解决的问题,为有机化学的发展开辟了广阔的前途,同时还为科学研究工作提供了新的条件和工具。有机化学理论研究工作的进展,积累了大量事实资料,为新的工业部门的建立打下了基础。

工业的发展要求合理地利用原料和寻找性能更好的新材料,农业的发展要求提供效力更好的杀虫剂,除莠剂等。在生产上实际需要的推动下,对石油、煤焦油、合成材料、农用药剂等的研究工作有了巨大的发展。由于理论研究工作的进展,建立了重有机合成、合成橡胶、合成纤维、塑料、合成染料、农药等新的工业部门。

为了更有效地防治疾病,合成了大量具有生理效应的化合物,研究和分离了许多天然产物。在这些工作的基础上建立了合成药物和抗生素工业。

有机化学的发展和其他科学的发展也有密切的关系。由于近代物理学的发展,有机化学得到了许多有力的新工具,如光谱、X-射线、电子衍射、示踪原子等。利用这些新工具可以更快和更可靠地阐明有机物的结构和反应历程。有机化学的发展对生物学的发展有极大的作用。利用有机化学的研究方法,阐明了许多生理过程的本性。例如弄清楚呼吸作用的机构,酵素、维生素、激素的作用,天然产物的生源合成等。近年来在遗传的化学基础问题上有很大的成就。现在有机化学正在向蛋白质(生命的基础)的合成前进。

现在文化生活的各个方面都利用到有机化学的研究成果。因此有机化学的发展对社会主义建设有重大的意义。我国在解放以前,由于封建主义的束缚和帝国主义的侵略,生产和

科学都没有发展的余地。在一些研究机关和学校中,虽然进行了少量的工作,但是由于社会条件的限制,对工农业生产所起的作用是极其微小的,进步也很慢。解放后,生产力得到了彻底的解放,工农业建设的飞跃发展,为科学的发展创造了极其有利条件。在短短的十一年中,建立了重有机合成、合成橡胶、合成纤维、塑料等新工业。发展了原有的合成染料、制药等工业。培养和壮大了技术干部队伍。

人民群众的生产活动是科学发展的基础,人民群众的革命斗争和科学的发展也有密切的关系。随着我国社会主义建设的发展和社会主义革命的深入,全国有机化学工作者在党的领导下,在四面红旗的光辉照耀下,鼓足干劲,解放思想,一定会取得更大成就,在最短时间内赶上世界上先进的国家。

§ 1.2 研究有机化合物的一般方法

研究一个新的有机化合物,一般要通过下列步骤。

一、提纯 天然产物或实验室中的反应产物在绝大多数情况下都是混合物。在研究有机化合物时,首先必需把它分离出来,并使其达到一定的纯度。有机化合物常用的提纯方法有下列几种:

1. 结晶 固体有机化合物通常用结晶法提纯。这就是利用化合物和杂质溶解度的不同来把杂质除去。结晶时必须选择适当的溶剂,常用的溶剂是水、乙醇、乙醚、丙酮、苯、氯仿、醋酸、乙酸乙酯等。找不到一种适当溶剂时,可以把两种能够混溶的溶剂混合使用,如乙醇、丙醇或醋酸与水的混合物;丙酮、乙醚、氯仿或苯与石油醚的混合物等。

被提纯的化合物必须重结晶到熔点恒定,不再升高,并且熔点范围很小为止。当化合物能与杂质生成混合晶体时还必须从不同的溶剂中重结晶。

2. 升华 固体物质不经过液态直接变为蒸气,冷凝后又直接变为固体,这种过程叫做升华。升华法一般用来提纯难于溶解的化合物或经多次结晶后仍不能提纯的化合物。有时也用升华法来从混合物中分离难于结晶的化合物。用升华法提纯一般可以得到高纯度的产品,不过损失可能很大。升华最好在减压下进行。

3. 蒸馏 液体有机化合物通常用蒸馏法提纯。每一个化合物在一定的压力下具有一定的沸点。若混合物中各个组份的沸点相距很远,用简单的蒸馏方法就可以得到纯的化合物。若沸点相距较近,必须用分馏柱进行分馏。利用高效分馏柱可以把沸点相距只有 $1-2^{\circ}$ 的化合物分离开来。若两个或几个化合物能生成恒沸混合物,则不能用分馏的方法得到纯的化合物。

用蒸馏法提纯时,化合物在沸点下必须相当安定,不致受热分解。高沸点或受热容易分解的化合物可以在减压下进行蒸馏。压力由常压降低至 $10-15$ 毫米时,沸点通常降低 100° 左右。若压力降低至 0.1 或 0.01 毫米时,沸点通常降低 200° 左右。

4. 水蒸气蒸馏 若化合物在水中的溶解度较小,并且在 100° 下具有相当大的蒸气压,则可以用水蒸气蒸馏法提纯,这就是用水蒸气把液体或固体有机物的蒸气带出。用水蒸气

蒸馏法得到的产物一般具有较高的纯度。蒸汽压很小的化合物有时可以用过热的水蒸气进行水蒸气蒸馏。

5. 层析法 结构相似的化合物,物理性质也很相似,但它们在固体吸附剂上的吸附能力却不一样,因此有机化合物用一般方法难于分开时,常用层析法分离或提纯。一般是将吸附剂填充在玻璃管中,做成层析柱,使有机物的溶液慢慢从柱上流过,这时有机物吸附在层析柱上。再使显层剂慢慢流过,使不同的化合物在层析柱上明显的分层(有机物有颜色时,各层可以由不同颜色看出,无色物质可以用紫外光照射,根据发生的荧光来判断分层情况),然后用洗脱剂把各成份依次洗下,分别收集;或将层析柱整个取出,用刀将各层切开,再分别用适当溶剂提取回收。常用的吸附剂为活性氧化铝、硅胶、碳酸钙、葡萄糖、纤维素等。溶解层析物质的溶剂、显层剂及洗脱剂有时为同一种溶剂,有时用不同溶剂或混合溶剂。常用的有石油醚、苯、乙醇、乙醚、丙酮、乙酸、氯仿、四氯化碳、乙酸乙酯等。利用层析法可以分离胡萝卜素、叶绿素等复杂的天然产物。

二、纯度的检验 纯粹的有机化合物大都具有一定的物理常数。因此,测定有机化合物的物理常数就可以检验它的纯度;若化合物是已知的,更可以由物理常数证明它确为某一化合物。最普通的物理常数为熔点、沸点、比重、折光率等。

1. 熔点 检验固体有机物所用的最简单的方法是测定熔点。纯粹化合物的熔点范围很小(1—2°)。杂质的存在一般使熔点降低,熔点范围增大(最少大于5°)。鉴定两种熔点相同的物质是否为同一物质时,通常是把它们均匀混合后测定熔点,若熔点不降低,则两个化合物为同一物质,若熔点降低,熔点范围增大,则为不同物质,这叫做混合熔点法。

2. 沸点 沸点是液体化合物纯度的最简单标志。纯粹化合物的沸点范围在1—2°以内。有杂质存在时沸点必然升高或降低。沸点随压力而改变,因此,记录沸点时必须同时记录压力。

3 比重和折光率 检验液体化合物的纯度时除了测定沸点外,还可以在一定温度下测定比重和折光率。比重和折光率都是液体纯度的可靠标志,可以用于有机化合物的鉴定。折光率与温度及所用光波的波长都有关系,因此,记录折光率时必须注明温度和波长。如 $n_D^{20}=1.4357$ 。根据折光率和比重可以算出化合物的分子折射(MR):

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \cdot \frac{M}{d} \quad (M = \text{分子量}; d = \text{比重})$$

分子折射可以用来推测化合物的结构。

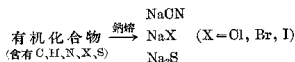
三、元素分析 有机化合物提纯以后,首先要进行定性分析,确定它是由那些元素组成的,然后再进行定量分析,确定各元素的百分含量。

1. 元素定性分析 有机化合物中常见的元素除碳以外,有氢、氧、氮、卤素、硫、磷和某些金属。检验这些元素的方法是先使有机物分解变成简单的无机物,然后再用无机分析中常用的方法进行分析。

(一) 碳和氢 将化合物与干燥氧化铜混合均匀,然后放在硬试管中加热,这时有机化合

物中碳氧化成二氧化碳，可用石灰水或氫氧化銨溶液檢驗出來。有機物中的氮則氧化成水，凝結在試管上端冷的地方。

(二) 氮、鹵素和硫 這三種元素通常用鈉熔法檢驗，即將有機物與金屬鈉一起熔化，使其分解。這時有機物中所含的氮、鹵素和硫分別變為氰化鈉、鹵化鈉和硫化鈉：



用水分解後得到含有氰離子、鹵離子和硫離子的水溶液，然後再用無機分析的方法檢驗這些離子。鹵素的存在也可以用拜耳司坦(Beilstein)法檢驗。將一根銅絲放在煤氣燈的無色火焰中燒紅，粘上少許樣品，再在火焰上灼燒，若有鹵素存在，則生成鹵化銅而使火焰呈綠色或藍綠色。

(三) 磷 將化合物與硝酸鉀共熔，使其中所含的磷變成磷酸鹽，然後用鉍酸銨檢驗。

(四) 金屬 含金屬的有機化合物在強熱時分解而剩下灰分，這通常是金屬的氧化物，有時可能是游離的金屬(如銀)或碳酸鹽(如碳酸鈉)。可以用無機分析的方法檢驗各種金屬。

氮的存在通常是由化合物的化學性質推出，用不着檢驗。

2. 元素定量分析 有機化合物的元素定量分析也是先使它分解變成簡單的無機物，然後再用重量法或容量法測定。

(一) 碳和氫 用來分析碳和氫的燃燒法是1831年李比希(Liebig, 1803—1873)所確定的。這是將稱量過的樣品放在玻璃管中，在氧氣流里燃燒，玻璃管中還裝有一段氧化銅，它在紅熱時用作氧的輔助來源，可以保證燃燒的完全。生成的二氧化碳和水由氧氣帶出，用吸收器分別吸收後稱量。化合物中有碳、氫、氧以外的元素存在時，必需採取特殊措施，以免碳、氫的測定受到影響。

(二) 氮 常用測定氮含量的方法有兩種：

(1) 杜馬(Dumas)法(1830) 用氧化銅使化合物氧化，然後測量生成的氮氣的體積。這個方法可以應用於一切含氮有機物。

(2) 克爾道(Kjeldahl)法(1888) 將有機化合物與濃硫酸共熱，使其中所含的氮變成硫酸銨；然後加鹼蒸餾，用酸吸收游離出來的氮，並加以滴定。這個方法在應用上有一定的限制。

(三) 鹵素 鹵素可以用卡瑞斯(Carius)法測定。這就是把有機物、發煙硝酸和少量硝酸銨放在封閉管中加熱，然後用重量分析法測定生成的鹵化銀。

(四) 硫 硫也可以用卡瑞斯法測定(在加熱時不加硝酸銨)，這時有機物中所含的硫被硝酸氧化成硫酸，然後加入銨鹽使硫酸銨沉淀出來，用一般的方法進行定量測定。

(五) 磷 磷的測定方法和硫相似，也是用發煙硝酸使它氧化成磷酸，然後再用無機分析方法測定。