

华东师范大学交流教材

有机结构理论

苏联专家瓦古拉·伊万诺维奇·尼林

1958—59学年度第一学期

第一二三講参考文献

第一二講参考文献

Литература к 1 и 2 лекциям

1. Бутлеров А.М. Избранные работы по органической химии. Изд. АН СССР, 1951.
2. Менделеев Д.И. Сочтания, Т.ХУ, Изд. АН СССР, 1949.
3. Марковников В.В. Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в органических соединениях. Казань, 1869.
4. Марковников В.В. Избранные труды. Изд. АН СССР, 1955.
5. Жданов Ю.А. Основные черты теории химического строения органических соединений А.М.Бутлерова, Успехи химии. в. V. 1949.
6. Вант-гофф. Расположение атомов в пространстве.
7. Laurent A. Méthode de Chimie Paris 1854.

第三四講参考文献

Литература к 3 и 4 лекциям

1. Ташевский В.М. Химическое строение углеродородов и закономерность в их физико-химических свойствах.
2. Озеров Р.П. Успехи физических наук, 45, 1951.
3. Robertson J.M. Organic Crystals and Molecules, Ithaca New York, 1953.
4. Китаевгородский А.И. Органическая кристаллохимия, изд. АН СССР, 1955.
5. Доклад комиссии ОХН АН СССР " Современное строение

第一二三四講 參考文獻

- теории химического строения в органической химии,
изд. АН СССР, 1954.
6. Ингольд Х. Принципы электронной теории органических
реакций. Сбор." электронная теория в органической
химии. ГОНТИ, 1936.
7. Вернер А. Новые воззрения в области неорганической
химии. ОНТИ. Химтеоре 1936.
8. Hückel W. Theoretische Grundlagen der organischen
Chemie. Leipzig, 1953.
9. Паулинг Л. Природа химической связи. Госхим. издат.
1947; Pauling L. Всбор. Perspectives in organic
chemistry, 1956, 1-8.
10. Ряутов О.А. К вопросу о современном состоянии
теории химического строения в органической химии.
Вопросы философии, № 4, 1954.
11. Кондратьев В.Н. Структура атомов и молекул. Изд.
АН СССР Москва, 1946.
12. Соколов Н.Д. Успехи химии XVII № 6, 1949.
13. Татарский В.М. и Шахнаронов М.И. Вопросы философии
№ 3, 1949.
14. Татарский В.М. ЖХХ, № 5, 1950.

目次

五九

第一章 緒論

第二章 布特列洛夫的化學結構理論	11
第三章 化學結構理論的現狀	30
第四章 化學結構理論的發展(後)	39
第五章 錫和碳原子的取代反應	59
第六章 清除反應	75
第七章 不飽和有機化合物的親電子性 或作用	89
第八章 不飽和化合物的親核作用 和離子基反應	105
第九章 氧元素的顯著作用	123
第十章 硫素及其化合物反應	143
第十一章 硝基和亞硝基的離子基類型	163
第十二章 硝基有機化合物的離子基 和與之有關的反應	183
第十三章 伯仲叔丁基和水解作用	199
第十四章 不飽和烴的氧化反應	217
第十五章 丙酮的氧化和過氧化物	225
第十六章 草酸上的一些作用	233
第十七章 脂肪族烴上之取代反應	269
第十八章 芳香烴的取代反應	295
第十九章 互變動向和重排反應	313
第二十章 重排動力學理論	335

第一講 緒論

亲爱的同志們！

首先請允許我热烈地向您們致以來自距離遙遠而內心相近的我們祖國的首都莫斯科的敬禮！

我們兩大民族之間友誼的結合一年年地越來越巩固了。這一點是很容
易理解的！因為我們有着一個共同的目的——建設新的共產主義社會，
在共產主義社會里將既不會有壓迫者，也沒有被壓迫者存在。社會主義
和共產主義已經不是遙遠的幻想了，而是在蘇聯和人民民主國家，包括偉
大的中華人民共和國在內，正在建設的現實生活。新生活的建設在這些國
家的共產黨和工人黨的領導下有效地進行着，這些國家的共產黨和工人黨
都堅忍不拔地在履行馬克思列寧主義奠基者的遺訓和教導。

客觀的歷史條件使得在我們蘇維埃國家里有可能較早地就進行社會主
義建設。我們蘇維埃人，基本上已經建成了共產主義社會的基礎，完全建
成了社會主義，並正在逐步地向共產主義社會過渡。因此，我們認為對較
遲擺脫長期奴隸制壓迫的其他民族進行无私的、兄弟般的幫助乃是我們神
聖的義務。這種相互關係特別明顯地表現在已經建立友誼和最密切關係多
年的蘇聯和中華人民共和國之間。

通過文化交流，科學家、工程師和其他專家們逐漸地熟悉了利用自己
祖國好的經驗而進行社會主義建設的實踐活動。

我們經常是從兩方面來看待被派遣出來的，如派到您們國家來的專家
們的工作：一方面是幫助和指導同志們；另一方面是向他們學習，借用他
們更好的經驗，這種經驗經常可以找得到的，在人民中國里也能找得到。

五 前受壓迫的，但是具有最古老文化的中國人民，僅在新民主主義革
命之後才翻身做了主人，現在又以巨大的步伐沿着社會主義的道路向前大
躍進。我們對中國的科學和文化都給了很多的評價。

如果拿同我們很密切的部門——有機化學來說，那末，我們就看到
許多方面是應該向您們學習的。這裡首先應學習的就是染料工業。中國商
品的色彩和質量在我們那里是很突出的。

八上花
五六三
對你們近來制得的活性染料一般很難評價。當將這種染料使用於合成
纖維和化學上不是同一種原料構成的織物時，（這種織物很難選擇穩定染料）
它們就顯得特別重要。

在蘇聯，大家都知道這樣一些有機化學家的名字，如中國化學協會主席楊
石先教授、中國科學院藥物研究所所長趙承嘏同志、中國科學院有機化學

有机結構理論

研究所的實驗室主任黃鳴龍和許多其他同志。我們深信：中國人民一定能够以有才干的劳动給化學科學以許多新的名字，能用自己重要的科学发现而写下光荣的一頁。中国共产党和毛澤东主席对发展祖国科学事业的經常关怀和中国人民包括从事于社会主义建設的中国科学家在内的最最大的热情、干勁使实现这一点有了保証。

我很重視华东师范大学領導同志的創舉 因他們发起了組織有机化合物化學結構理論的講座。你們自己已經意識到以站在馬克思列寧主義方法論立場上的近代科学概念的指導來研究有机化學理論問題的重要性。馬克思列寧主义的方法論是在我国的社会主义建設中和苏維埃科学中經過檢驗認為是唯一正確的方法論。

我 高兴地接受了到这里來講授結構理論課程的邀請。我懂得：最敬愛的听众們并不是“一張白紙”，而基本上都是已成熟的教師，大家都誠意要以新的知識來补充自己在有机化學理論領域中丰富的知識，显然对这些新知識 大家都認為是掌握得不够的。

从自己方面來說，我希望用最大的努力來从事工作，以滿足你們完全自然的科学求知慾望。对某些問題我們完全可以在課堂討論中以共同的努力來解決，課堂討論在此課程結束時再來組織。

这样，我們就應該來研究有机化合物結構理論原理的簡明課程和研究有机物質之間以及有机物質和无机試劑間最主要反應的机构。

但是，在直接講授此課程之前，必須研究一下关于有机化合物結構概念发展的某些問題，這些問題應該是我們這一課程的基础。在這一講中我們就要摘要地來講這個問題。

在第二講中，我們將詳細地研究我們著名的同胞、全世界聞名的亞歷山大·米哈依洛維奇·布特列洛夫（Александр Михайлович Бутлеров）

得出有机化合物結構理論的唯物主義觀念的途徑。

以后的討論就圍繞下面各章進行。

首先我們要研究範圍很大而用“化學結構理論的現狀”為題目統一起来的一些問題。这个問題要分兩講闡述。第一講是研究在发展 A. M. 布特列洛夫學說過程中作为很重要工具的研究有机化合物的物理方法；第二講是研究有机化学中的电子概念，在研究此部分时，我們还必須談一談电子共振理論，談一談这个理論为什么被認為是唯心的錯誤，因而此理論是不能采用的。

其次我們就要研究有机化学的某些理論問題，特別是要研究以化學結

构理論現狀为基础的一些最最重要的反应机构。其中有：

1. 饱和碳原子的取代反应。

这里涉及到关于过渡状态的概念。我們要将取代反应进行分类（亲核的取代、亲电子的取代和基的取代）。

2. 退减反应。

我們要用某些例子來說明飽和碳原子上进行亲核取代反应时往往伴随着退减反应，以导致生成烯烃。还要熟悉影响取代反应和退减反应关系的因素，明确退减反应的方向和某些其他問題。

3. 不饱和化合物碳—碳重键 ($C=C$ 和 $C\equiv C$) 的加成作用。

因为此課題材料范围很大而且重要，所以决定把它分成三部分来研究。第一部分研究此課題的一般問題和亲电子加成作用；第二部分研究亲核加成作用和基的加成作用；第三部分研究烯烃的聚合作用。近来，后面一个問題由于其同高分子聚合物生产的发展有关，因而拥有巨大的实践意义，各种烯烃多半都用作生产高分子聚合物的原料。

4. 碳—氧双键 ($C=O$) 的加成作用。

这类問題也是很惹人注意的，因为在有机化学中会碰到許多有羧基参与的反应。对这种反应給出理論根据是极端必要的。

5. 游离基。

游离基課題是非常有趣和有用的教材。这里我們要說明有关游离基的许多特点、它們在各相中的行为、制取游离基的方法和许多其他問題。我們人为地将此課題分成两部分，并給它們这样的名称：(1)在各相中游离基的类型；(2)有机金属化合物的分解和卤代烷与金属的相互作用。

6. 酯化作用和水解作用。

这里我們要对經常碰到的酯的生成和分解的有机反应和水解作用的另一类情况进行理論的說明。

7. 不饱和碳原子的取代反应。

这一类反应往往是理解得不够的，因为通常不饱和碳原子善于起加成反应，而不善于起取代反应。

8. 芳香族化合物的取代作用。

这課題分成两部分：(1)芳香性概念，这里要提到苯的結構理論，以及有关建立芳香性概念的原則問題；(2)苯环上的取代反应。

9. 分子重排。

分子重排反应是这样的一类化学反应（大家对这类的反应 知道得越来

有机結構理論

越多了)，即当起反应时，分子沒有直接受破坏的部分发生了结构的变化。因为这問題很复杂，而且教材很多，所以分成两部分：(1)脂肪族的分子重排；(2)芳香族的分子重排。

10. 互变異构現象和双重反应性能。

这里我們要研究互变異构現象概念的形成和发展問題、互变異构和同分異构現象間的界綫、互变異构現象的机构和类型，以及同双重反应性能有关的一些問題。

11. 有机酸和有机碱的理論。

以这个課題來結束我們這門簡明課程。

每一講的原稿将及时地写成，并翻譯成中文，复制成必要的分數再发給听讲者。每次講稿根据教学論上的理由将在該課講完后再发給。

化学与一切其他实验科学一样，是随着事实的积累而发展起来的。物质的化学结构理論也是这样建立起来的。

大家知道，在出現有机化学时，无机化学在科学上已經达到了非常完全的地步，因此，在无机化学中所发现的定律当时都机械地搬到化学的新領域里来。但是，这样的时期并不长久：有机化学的蓬勃发展，在許多方面已超过了无机化学，而当时在有机化学中所制定的定律开始应用到无机化学中去了。

現在我們來概述一下有机化合物結構理論觀點的发展情況。

二元論：在化学史中，二元論这个名称，就是大家所知道的物质是由两种元粒构成的觀點。这是有机化学的开始时期。二元論認為不能分解的物质（元素）是成对地相互結合着（ $\text{Fe} + \text{S}$ ， $\text{C} + \text{O}$ ， $\text{S} + \text{O}$ ； $\text{Ca} + \text{O}$ ）而这些由简单的物质所形成的复杂物质，就形成了由3、4或更多的基本質点所組成的更复杂的物质。根据化合物的复杂程度，可以把它們分为各个級（1, 2, 3 ···· 級）。

例如認為綠矾油是由无水的硫酸（ SO_3 ）和水組成的，硝石是由无水的硝酸和氯化鉀組成的。在二元論的基础上，產生了电化学假說，它是貝齐里烏斯首先提出的，并几乎为所有的化学家所采用。电化学假說是建立在某些物质能电解成两个部分的事实基础上。他們認為，在一些物质中正电性比較强，而在另一些物质中則负电性比較强，并認為由它們所形成的复杂物质乃是这个物质的电荷相反的部分。他們認為：同一种物质在跟某些负电性較强的物质化合时，可能表現正电性，而在跟正电性比自己强的物质形成的化合物里，可能表現负电性。根据这一点，电解一种化合物时

在阳极析出的物质，当电解某种其他化合物时，它可能在阴极析出。这种理論对许多无机化合物（电解质）讲来是正确的，但不适用于大多数有机物质。

还在燃素学說佔統治时期，在17世紀和18世紀初，就看到有机化合物和无机化合物（矿物）之間所存在的差異。別黑尔（Бехер）認為在有机体里元素是以比在矿物里更复杂的方式結合着。斯塔尔（Шталь）发现在有机体里水素（водянный）和可燃素（горючий）佔优势，而在矿物里则土素（начало землистого）佔优势。后来，拉瓦西（Лава́зье）指出，所謂基（和氧結合的元素原子团）一般在有机化合物中要复杂得多，它們是由碳、氢，或甚至是由碳、氢和氮組成的。他把这种基叫做复杂基。

貝齐里烏斯（Берцелиус）发展了拉瓦西关于复杂基的思想。但他認為有机化合物的基本組成部分是由三个或更多的基本部分組成的，这些基本部分是直接結合着，而不是二元地結合着。

李比息（Либих）当时把有机化学确定为复杂基的化学，他把起源相近的物质的原子团看作是同一种基和不同的基本体的結合（ $\text{CH}_3 \cdot \text{H}$ ； $\text{CH}_3 \cdot \text{Cl}$ 等等）。杜馬（Дюма）很快地跟随着李比息的信念。基的理論从那时起就佔統治地位。按照这个理論，基是实际上存在的物质，好象暂时还不能呈游离状态析出的复杂元素。近代关于基的學說（在下一講我們要講到），彻底地証实了上面所提到的关于存在游离基的假設。但关于复杂基的假設，却阻碍了企图解釋取代反应（ $\text{R} \cdot \text{H} + \text{Hlg} = \text{RHg} + \text{Hlg}$ ） Hlg 表示卤素——譯者的新假設，蓋·呂薩克（Гей-Люсак）、杜馬、勞倫（Лорен）等互不依賴地觀察了各种物质的取代反应。这方面积累了丰富事实，使得发展了关于取代作用的新概念——所謂类型學說。前面所提到的杜馬，他成为类型學說的热烈拥护者，因此該學說就以他的名字而著称。他認為：与其說是复杂物质的本性決定着化学性质，莫如說是其中原子的排列（类型的同一性）決定着化学性质。杜馬把类型分为化学类型和机械类型两种。組成中具有相同的原子数，且发现具有相似的化学性质的物质，被認為是属于化学类型；具有不同的化学性质，但組成中有相同的原子数的物质，被認為是属于机械类型。

例如、醋酸和氯代醋酸被認為是属于一种化学类型。

杜馬在发展自己的學說时，他允許这样的可能性：不仅可以用其他元素，而且可以用复杂原子团（复杂基）取代复杂物质中的一个元素。余基

的取代作用，后来在化学里就以余基学說或余基定律而著称。这样的观点是大家所熟悉的关于一元系統和一元論的基的新概念的基础。

一元論完全否定了二元論的观点。除此以外，基的新概念，認為不必要使基个别存在和呈游离状态。旧学說所謂的基，是指跟其他物体能形成一系列化合物的物质，正如某种元素所形成的一系列化合物一样。按照新的概念，基是在各种复杂物体的組成中所遇到的原子团，它能够以人們所已知的反应从一种物体轉移到另一种物体，此时可以把它看作是被取代的一定的基本質点。后来，这个关于基的概念更加扩大了，人們把任何質点的每一个余基 ($\text{CH}_3 - \text{CH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{H}_2\text{O} - \text{OH}$) 都叫做基。

基的概念的变化和取代作用概念的发展，使有可能把复杂物质看作是通过取代作用，从更簡明的物体衍生出来的。这种观点使得杜馬的化学类型和已經改变的基的理論結合起来。

热拉尔（Жерар）和威廉逊（Виллиамсон）几乎把所有的物体都看作是简单的无机化合物的衍生物。他們把这些化合物称为类型。

現在，开始用所謂类型分子式表示物质的組成，一元論者采用了这些分子式，創立了人們所熟悉的热拉尔类型学說。

热拉尔根据四种物体的类型（取以分子的数量）：氢、水、氯化氢和氨，用类型的分子式表示物体的組成。



在括弧里取得的是能被基取代的元素。

伍尔茲（Вортц）和霍夫曼（Гофман）的属于氨（胺）的衍生物的发现，促进了热拉尔类型学說的发展。

这些在性質方面与氨相似，但含有碳的物质，可以把它看作是碳基在氢位置上的氨。



威廉逊对生长醚的方法的研究和热拉尔的一元酸酐的发现，也帮助了扩大和証实新的观点。

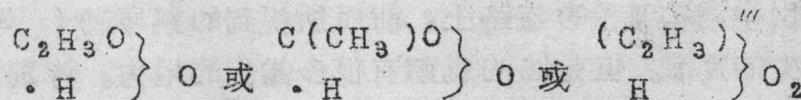
物质的化学式（合理的分子式），当时是物质化学结构的表示法，即表示由那些复杂物质形成更复杂的該物质。后来，开始把化学结构应用在

原子在空間的排列方面。

热拉尔在发展一元論时，他发表关于合理分子式意义的新观点。象上面所談到的那样来理解結構的意义，热拉尔否定了根据物质的化学性质判断結構的可能性。他发表这样的思想：当物质变化时，即物质停止存在时，才开始化学現象；化学符号只可能知道物质的过去和将来。初看起來，好象热拉尔的論斷是自然地正确，但更严格地对待这个問題时，可以发现有很多的矛盾。

热拉尔認為，合理分子式不可能表示原子的排列情况，而只能够表示已知的同类物质，表示它們的相互关系和物体能发生的某些变化。

这样来理解合理分子式的意義时，热拉尔和他的研究者有权利这样來考慮：同一种物体可能有几个合理分子式，因为他們認為不可能用一个式子来表示該物质的全部同类化合物，不可能表示它的全部关系和变化。因此，例如对醋酸可以同等权利地采用下列的分子式：



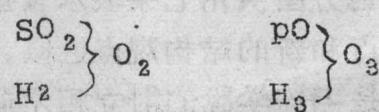
其中第一个式子表示醋酸的大多数反应；第二个式子把醋酸表示为甲酸 $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \cdot \text{H} \end{array} \left. \right\} \text{O}$ ，其中 CHO 基中的氢被甲基取代，第二个式子注意到醋酸

对甲酸的关系和它形成甲基化合物的分解作用；第三个式子指出从醋酸得到 $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ 衍生物（其中 C_2H_3 基和氯相結合）的可能性。

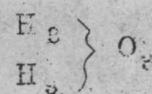
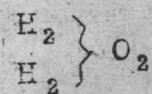
合理分子式在今天还有它的拥护者，虽然近代化学結構理論已經抛弃了它。但是合理分子式在其存在期間是起着进步作用的，因为它把那时候的化学从旧的、根深蒂固的偏見里解放出来。热拉尔的理論帮助綜合理論和实际中的許多問題。

但是热拉尔的理論具有錯誤的認識論根源。关于这一点，我們要在下一講詳細指出。

热拉尔和其他研究者把一元酸表示为水的衍生物，他們为了解釋这个事實，对二元酸和多元酸不得不采用二倍或三倍的类型。例如，硫酸和正磷酸得到下列的式子：

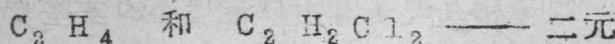
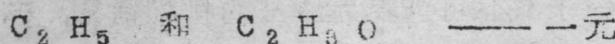


属于相应的类型：



二价类型 三价类型

进一步的研究指出，基和它們的化合价——当复分解时能取代一定数量的氢——是存在着一定的联系，基的化合价随着氢或其他組成部分从基中脱离出去而增大，例如：



由此很容易过渡到最新的观点。关于余基化合价的结论，关于碳相互结合的性能等的结论也就很容易得出。凯库勒首先明显地发表这个思想。

更复杂的有机化合物的制取，使类型论观点如此地复杂化，以致要求新的步伐、新的飞跃来理解这些物质。化学结构理论就是这种前进的步伐。

在建立化学结构理论的道路上，前面所提到的凯库勒（Кекуле）对科学有不少的贡献。但是他的见解有很多错误的地方。特别是他力图维持关于合理分子式是转变的分子式的概念，凯库勒认为有可能给物质各种不同的合理分子式。其次，采用原子在空间排列的结构，他认为用排列在平面上的式子来表示是不可能的。

当时，凯库勒虽然引入基本质点的化合价的概念，和引入复杂原子团的化合价和基本质点的化合价的关系的概念，但他不能不假定，合理分子式通常所表示的不仅是物体所能发生的反应，而且还包含着更多的意义。

我們不要輕視凯库勒在发展有机化学理论中所起的作用，凯库勒在创立结构理论方面有很大的贡献。凯库勒引入甲烷类型，提出了大家所知道的苯的式子（诚然，正如我們后来所知道的，这个式子不是完全正确的）。他还确定碳的四价性，并发表一系列关于原子键的正确思想。

但凯库勒甚至在1861年之后，那时候已經創立更进步的物质化学结构理论，而他还不能系统地贯彻自己的观点。这是他的理论的主要缺点，因此，这个理论不是完整的体系。例如他在1863年出版的教科书第二卷，仍然是在类型学說的基础上編写的。教科书中所列出的化学式，凯库勒沒有使它具有结构式的意义，他力图只用它来表示反应性能。

因此，虽然凯库勒的观点和新的结构观点近似，但他不能完全抛弃从前所应用的学說，这个学說是与新学說的創立相矛盾的。

有机结构理論

其他学者 古尔柏 (Кольбе) 、伍尔茲、亨茨 (Ханц) 也力图发展有机化学理論，但他們只是堆积各科概念、术语，使理論复杂化。那时感覺到化学理論是明显地落后于迅速发展的实践活動。理論的落后成为科学进步的障碍。

偉大的俄国化学家布特列洛夫出色地担负起解釋化合物結構理論的任务，关于布特列洛夫的貢獻，全部放在下一講闡述。

此非其時也。故曰：「子雲之賦，漢賦之祖也。」其後賦家多效之。如張衡、班固、傅毅、崔駰、顏延之、江淹等皆其流也。蓋賦者，古文之餘也。自漢賦之後，賦之體益微矣。惟唐之柳宗元、宋之欧阳文忠公、蘇子瞻、黃魯直、秦太史公、明之李香山、清之袁中郎等，皆能以文之法入於賦體，故其文亦可謂之賦矣。蓋賦者，文之餘也。故賦之體益微矣。惟唐之柳宗元、宋之欧阳文忠公、蘇子瞻、黃魯直、秦太史公、明之李香山、清之袁中郎等，皆能以文之法入於賦體，故其文亦可謂之賦矣。

第二講 布特列洛夫的化學結構理論

在第二講裏我們要研究有機化學結構理論的創作者布特列洛夫的生平和科學活動。

首先，我們來熟悉一下布特列洛夫的簡略傳記。

一、傳記節錄

布特列洛夫于1828年8月25日生于加桑省（現在的韃靼自治共和國）奇斯托波爾城一个退伍上校的家庭里。退伍上校——他的父亲是一个有教養而很受周圍群众尊敬的人。布特列洛夫不認得自己的母亲，因为当他出身十天后他的母亲就逝世了。

当布特列洛夫还是一个八岁的孩子时，就离开了他的父亲，养育在一所私立的寄宿学校里，并在那里受了初等教育。

在私立寄宿学校毕业以后，布特列洛夫就进入中学。这时他就非常勤勉地埋头于学习科学。在他的同学中，由于他非凡的能力、极好的記憶、愉快活潑和勤勞就显得很出众。

年輕的布特列洛夫很愛自己的父亲，并同他保持省亲睦的關係。

布特列洛夫在一封給他父亲的新年賀信中曾写道：“希望并願自己是我的双亲和懂得我的愿望并衷心爱我的亲属們的安慰者。大學毕业后，我希望以信念和真理为我的祖国服务。如果需要的話，为了祖國和珍貴的一切，我可以死于戰場。的确，我的朋友，任何一个俄罗斯的真正的儿子，为了我們亲爱的祖國的荣誉，难道不能毫无顧慮地投身于一切危險中去嗎？”

布特列洛夫完全实现了这些爱国主义的諾言。祇是他的戰場上的行动不是軍事行動，而是在有機化學領域的科学勇敢行为。

布特列洛夫自中学毕业后，即进入加桑大学。这时，卓越的俄罗斯科学家、化学教授尼古拉·尼古拉葉維奇·齐宁（*Николай Николаевич Зинин*）在这里工作过，他給了布特列洛夫很大的影响。也就是布特列洛夫同齐宁的交往促进了布特列洛夫以后成为一个有机化学家。

当布特列洛夫回忆起在自己老师那里的头几年工作时，曾写道：“那时尼古拉·尼古拉葉維奇剛剛制得氧化偶氮苯后，隨即又制得了联苯胺。我——十六岁的大学生——一个門外汉，当时自然就为那些现象的外表情况所誘惑，并特別有趣地去欣赏了美丽的、紅色的偶氮苯的薄片，黃色針

状的氧化偶氮苯的结晶和灿烂的银色的鳞片状联苯胺。

在大学生中，都称讚布特列洛夫是一个很好的烟火製造技师。在多次大学生晚会上都使用了布特列洛夫的设备，表演他所创造的烟火。

但是，布特列洛夫很快就捨棄了那种祇是对化学过程外表的兴趣，开始更深入地研究化学科学的本质。大学里的实验室不能滿足他的要求。这个勇敢的科学家就组织了家庭实验室，在此实验室里作成了几项有机合成。

十八岁时布特列洛夫失去了父亲。从此，他开始了独立的生活，完全由自己来劳动和照顾自己。

过了三年，布特列洛夫就以优异的成绩结束了大学课程，并获得了候补博士学位。他以一个能够的、爱研究的化学家，被学校留下来从事教学工作，担任无机化学课程的讲授。

二十三岁时，布特列洛夫写了题为“論有机化合物的氧化反应”的论文，并因此而被授予硕士学位。

又过了三年（1854年），二十六岁的布特列洛夫已经是化学博士和教授。

这时，他被派遣国外，以一年为期去德国充实自己的理论知识和熟悉化学实验室。

但是，像布特列洛夫的学生——也曾去过德国的馬尔柯夫尼柯夫（B.B.Марковников）所写的那样，在德国布特列洛夫什么也没有学到。关于此问题，馬尔柯夫尼柯夫曾这样申述：“在抵达德国的第一年时，我就深信，加桑的实验室在理论方面已超过了德国所有的实验室”。

从国外回来之后，布特列洛夫就在加桑发展其蓬勃的科学活动——主要是在合成新有机物质领域中的科学活动。尤其是这时他制得了甲醛的聚合物——人造糖，馬洛托品。

在国外时，布特列洛夫就深信西方科学家的理论概念是毫无根据的，因此就决定从事创建新的有机化学理论的尝试。他在自己的讲课中系统地向大学生讲解此理论，从而对青年进行了真正的科学教养工作。

1864年布特列洛夫发表了自己的经典著作：“有机化学通論导言”。这本著作直到现在也没有失去它的意义。俄国科学和世界科学都以此为荣。

“导言”这本书的意义首先在於：这裡最先把当时似乎是广博的、相矛盾的碳化合物化学的材料整理成一个严整的体系，并以布特列洛夫所創立的化学结构理論为基础阐明了这些材料。作者在著作中用很多事实材料証实了此理論的成效。无疑地，这将促使此理論进一步不得到巩固。

当时，在化学家中散布着这样一种观点，认为不可能以物质的化学性质为基础而作出某种物质分子内部结构的結論。如前面所提到的法国的化学家热拉尔（Жерар）就断言用化学方法我們只能知道化合物的过去和将来，但不能知道它的現在。布特列洛夫就以另一种观点同这种实际上是不可能的觀点对立起来。他写道：“但是，事实上我們可以看到同分異构体間的差別不只是在於化学性质方面，而且在於物理性质方面。也就是说，这种差異不仅当我们觀察到分子的过去和将来或化学变化时能显示出来，而且当我们現在拿它們时也能显示出来”。布特列洛夫就以这些話指出了科学中正确的唯物主义方向，他深信基於物质的化学结构同化学性质間存在着深刻联系的化学结构是可被认识的。

布特列洛夫的实验工作（註）光輝地証明和实现了这个化学结构理論的基本原理。

化学结构理論的重要性，特别是現今的化学结构理論的重要性，布特列洛夫在当时已經意識到了。

布特列洛夫的著作“有机化学通論导言”一书在俄国和外国再版多次。这本天才著作的最近一版放进了1953年苏联科学院出版的选集中。

虽然那时加桑大学化学实验室的条件还是較差的，但是我們不能不指出布特列洛夫所完成的一些实验工作的精确性及其技能。

偉大的俄罗斯化学家德·依·門捷列耶夫（Д. И. Менделеев）很好地了解布特列洛夫在科学上的价值，他为布特列洛夫作了这样的鑑定：“亚·米·布特列洛夫是俄罗斯最卓越的科学家之一……他是我国著名的科学院院士齐宁的学生，他不是在外国，而是在加桑成为化学家的。在加桑他发展了独立的化学学派。布特列洛夫的科学工作方向并不是他的前輩的思想的繼續或发展，而是他自己的方向。在化学中存在着布特列洛夫学派和布特列洛夫方向。”

根据这样卓越的才能，布特列洛夫於1869年被选的彼德堡（现今的列寧格勒）大学的有机化学教授。这裡，在首都城市的条件下，对布特列

（註）第三醇（叔丁醇）、異丁烷等的合成。