

基本化學

上

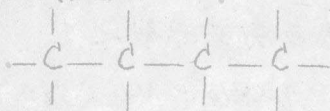
地理系研究班用
趙繼周編

北京師範大學印

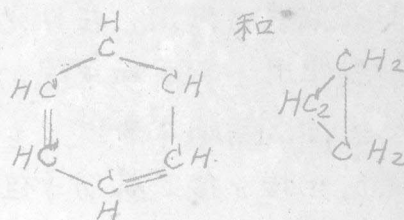
一九五四年度第一學期

第一章 飽和烴系與環烴系

1-1. 碳氫化合物。碳和氫的化合物總稱碳氫化合物，簡稱烴類。烴分子裡的碳原子可以聯成長鏈，首尾不相接成環狀的，叫開鏈烴；其鏈法如下：



鏈烴沒有環結構，所以又稱無環烴。另外一類烴，它們的分子裡的碳原子首尾相聯成環狀結構，如



這種烴叫閉鏈烴，也叫有環烴或環烴。環形結構有機化合物的圖，有些是單由碳原子所構成，也有的是由碳和其他元素結合而成，後一種特稱為雜環族，如 $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ | \quad | \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{O}$ 氧因（或呋喃）

和環烴相對的鏈烴，也叫脂肪族烴。

1-2. 鏈烴的種類、同系物

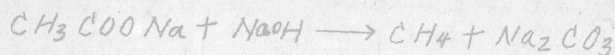
鏈烴裡碳原子和碳原子間，有的由單鍵結合，此類叫烷烴，其通式為 C_nH_{2n+2} 例如 CH_4 （甲烷），乙烷（ C_2H_6 ）等；

碳鏈中的碳原子間由雙鍵結合的，這類叫烯烴，其通式為 C_nH_{2n} ，例如乙烯（ C_2H_4 ），丙烯（ C_3H_6 ）等；碳原子由三鍵結合的，這類叫炔烴，其通式為 C_nH_{2n-2} ，例如乙炔（ C_2H_2 ），丙炔等。具有雙鍵或三鍵結合的烴叫未飽和烴，具有單鍵的叫飽和烴。

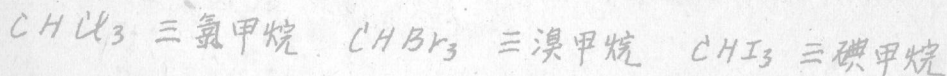
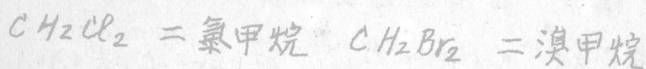
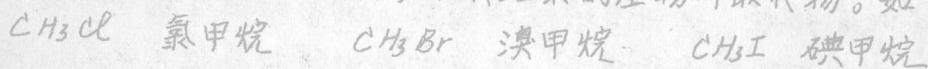
從烷、烯或炔類的分子組成裡，我們見到同一類的有機化合物是具有共通分子式的，其差僅為 CH_2 ，這樣的化合物可排成一系列，則彼此互稱同系物。不僅烷、烯、炔可為同系物，就是酸、醛等也有同系物。同系物中含共同功能團，所以它們的性質都很相似，知其一個的性質後，即可推知其他的性質。

1—3. 甲烷。 甲烷是最簡單的烷烴，也就是這一同系物裡最簡的一種，其結構式是 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ 甲烷是無色無臭氣體，又名沼氣及坑氣。

在實驗室中可以醋酸鈉加碱石灰共熱製之：

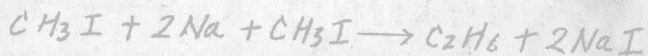


甲烷很穩定，在一般情況下，硫酸、硝酸、鹽酸、強碱和強氧化劑都不能與之作用。在日光照射下，它可與鹵素，特別是氯，產生劇烈作用。鹵素和甲烷的作用程度，因時間、溫度、濃度等條件的不同，而順序漸進；在每一步所產生的新物質，叫做甲烷的鹵素衍生物。像這樣分子裡某一部份原子或是原子團被其他原子或原子團替代的作用叫取代；取代結果的產物叫取代物。如



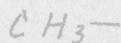
上面所說的是鹵素和甲烷的取代作用，我們統稱之為鹵化作用，如為氯或溴時，則稱之為氯化或溴化作用。

1—4. 乙烷。 在烷烴的同系物中比甲烷高一級的是乙烷 C_2H_6 天然的在天然氣中發現，也可由合成法製之；合成法中最常用的是符次法。這個方法是用鹵代烷類與金屬鈉的作用；例如製備乙烷：

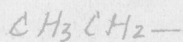


乙烷的性質和甲烷的極相似。

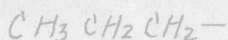
1—5. 基。 由烷烴的公式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 中減去一個氫原子而成的原子團叫烷基，即 $\text{C}_n\text{H}_{2n}-$ 。或以 $\text{R}-$ 表示之，如



甲基

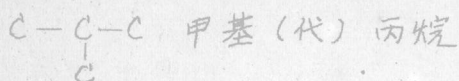


乙基

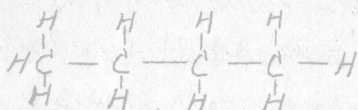


丙基

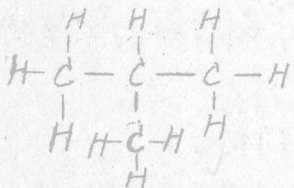
其他原子或原子團可以和基結合。例如R-與鹵素X-結合便成鹵代烷類。基也可和另一個母體結合而成為烴類的取代物，如



1-6. 異構現象 在烷烴系中，前三者僅各有一種構造式，而丁烷($C-C-C-C$)除有直鏈式外，尚有另一種原子排列法。



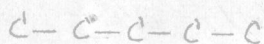
或 $CH_3CH_2CH_2CH_3$ 正-丁烷(丁烷)



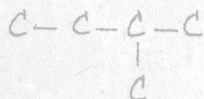
或 $CH_3-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-CH_3$ 異丁烷[2-甲基(代)丙烷]

此二種丁烷實際都存在。所以凡有相同的分子式而構造不相同的，彼此互稱為異構物。分子愈複雜，則其異構物數也愈多。如

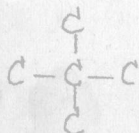
戊烷：



正戊烷

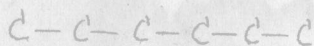


異 " "

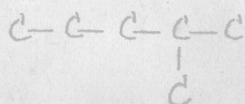


新 " "

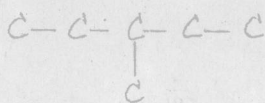
己烷：



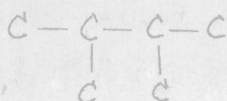
正己烷



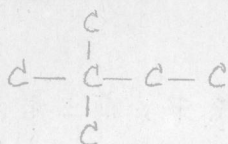
2-甲基(代)戊烷



3-甲基(代)戊烷



2,3-二甲基丁烷



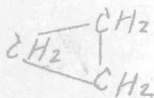
2,2-二甲基(代)丁烷

1-7. 命名 简单異構烴如丁烷戊烷等的“普通”名称已如上述。但高级烴的定名很难依照此原則。1894年許多化學家在日内瓦共商命名法，其要点如下，此為現代命名原則：

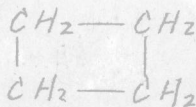
- (1) 各同系列皆存其特有的字尾，如烷烴的字尾為“烷”。
- (2) 根據最長的碳鏈命名。
- (3) 取代原子或原子團應用冠頭詞表示。
- (4) 取代原子團的位置，必要時可用最長鏈的碳原子次序表示，此序数愈小愈好。

1-8. 環烷烴系 以上所說的烷烴皆含碳鏈，這類則含碳環及稱環烷烴。此類化合物較烷烴少二氫原子，其通式為 C_nH_{2n} 。如

丙烷



環丁烷



環丙烷較丙烷活潑。

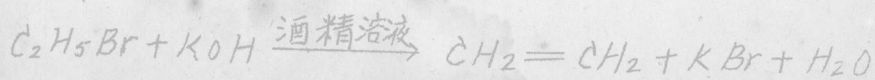
2-1. 烯烃类 比烷烃类含氢原子的直链烃，称不饱和烃，其通式为 C_nH_{2n} 的叫烯烃类。兹列表如下：

烯 烃 类

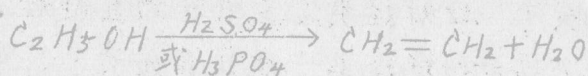
式	名 稱	沸 点
$CH_2=CH_2$	乙 烯	-103.9°
$CH_3CH=CH_2$	丙 烯	-47
$CH_3CH_2CH=CH_2$	丁 烯-[1]	-5
$CH_3CH=CHCH_3$	丁 烯-[2]	$+2$
$CH_3C(CH_3)=CH_2$	異丁烯	-6
$CH_3CH_2CH_2CH=CH_2$	戊 烯-[1]	$+40$
$CH_3CH_2CH=CHCH_3$	戊 烯-[2]	36.4
$CH_3CH=C(CH_3)CH_3$	2-甲基丁烯-[2]	38.4
$CH_3CH(CH_3)CH=CH_2$	3-甲基丁烯-[1]	25
$CH_2=C(CH_3)CH_2CH_3$	2-甲基丁烯-[1]	31

2-2. 乙烯. 乙烯是烯烃中最简单的一种，常用的製備法是：

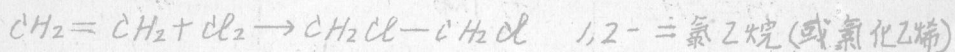
1. 由卤代乙烷和 KOH 的酒精溶液作用：



2. 由乙醇和硫酸或磷酸共熱：

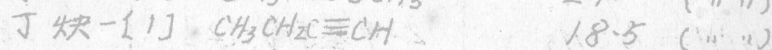
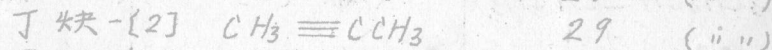
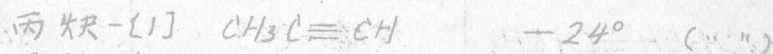
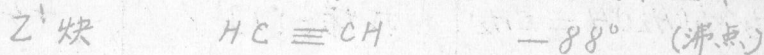


乙烯是有香味的無色氣體。在空氣裡燃燒，產生有光輝的火焰。不能溶於水，但會溶於乙醇和二乙醚。在高溫或常溫（觸媒作用）下，很易加氫成乙烷。許多原子或原子團都能和它在雙鍵處發生加成作用。如



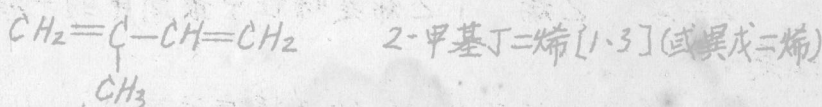
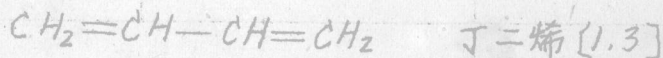
鹵素、鹵化氫、硫酸，氫原子等都能發生這樣作用，所以烯烴的化學反應是很活潑的。

2-3. 炔烴類 在不飽和碳氫化合物中所含的氫原子比烯烴少二的叫炔烴類。此系化合物的功能團為三鍵，故含三鍵的碳氫化合物，皆以炔名之，稱為某炔。茲略舉炔烴類的名稱與構造式如下：



2-4. 乙炔 乙炔是無色氣體，略有蒜臭。不溶於水，很會溶於酒精。它可在空氣中燃燒成有光輝的火焰，在氣裡燃時能生高溫。其化性比乙烯更見活潑。其主要用途為製醋酸。

2-5. 二烯烴 含有一個以上雙鍵的不飽和碳，氫化物，叫多烯烴；多烯烴中只有二個雙鍵的叫二烯烴。如

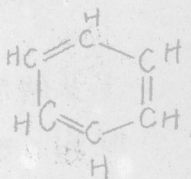


第四章 芳烴

4-1 芳烴—苯 從煤焦油及其他來源分離所得的許多烴如苯、甲苯、二甲苯、萘、蒽及菲等，皆不屬於以前所述各類烴中。此類烴特稱為芳香族，或簡稱芳烴。芳烴及其衍生物組成已知碳化合物中的一大部分。

芳烴具特殊性質，顯然不同於脂鏈與脂環化合物。

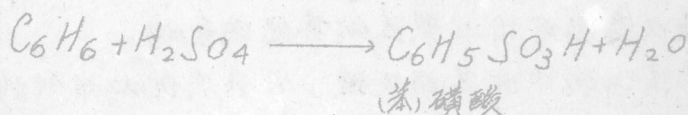
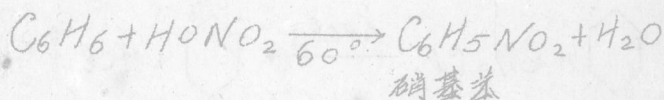
苯是芳烴中最簡的；其分子式為 C_6H_6 結構式為



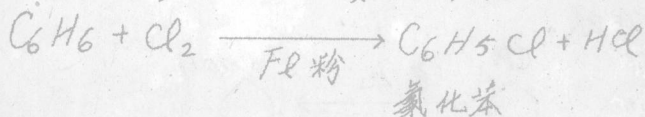
或簡寫為 來代表。苯為無色液體，沸于 78° 。比水輕、不溶于水。

苯的重要化性如下：

1. 不易被氧化或分解
2. 不易發生加成作用
3. 能起硝代與磺代作用



4. 借助特種催化劑之力，能發生氯代或溴代作用：



苯用為溶劑、提取劑，又用以製造染料及藥品等。

4-2 苯的衍生物的命名法 苯的獨取代物只有一種，可以用下列結構式來代表：



苯的二取代物，有三種異構物，彼此間的物理性質和化學性質都不相同，命名的方法也不相同：



隣位品

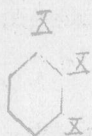


間位品

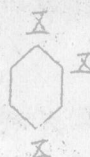


對位品

苯的三取代物，已經找出有三種：



連位品



偏位品

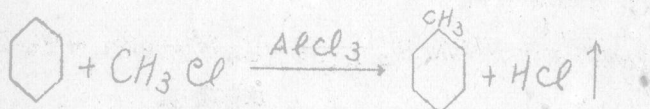


對稱品

4-3 苯的同系物 甲苯 $C_6H_5CH_3$ 和二甲苯 $C_6H_4(CH_3)_2$ (有隣、間、對三種) 都是重要同系物。它們是把苯環上氫原子用甲烷基替代的產物。另一類同系物是^甲苯上的甲烷基中的氫原子用甲烷基替去的產物乙苯 $C_6H_5CH_2CH_3$ 。

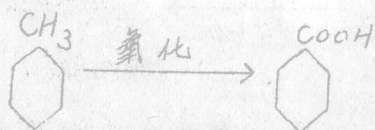
4-4 甲苯 甲苯似苯，也是無色液體，不溶于水，密度比水小，沸點 110° 。

甲苯乃煤焦油的分離產物之一。實驗室中在以 $AlCl_3$ 為觸媒時，苯和氯代甲烷作用，即製之。



這種反應也可用以製苯的其他同系物。

甲苯上的甲烷基稱側鏈，它具有飽和烴的特性，即側鏈烷基不能硝化和磺化，但能與氯和溴發生取代作用，也很易被氧化而成苯甲酸。



這種氧化作用是甲苯及其同系物的特性。不但甲烷基，就是任何側鏈，無論長短或為氯代物 $-CH_2Cl$ ，或為醇基 $-CH_2OH$ ，被氧化時，最後都變為羧基 $-COOH$ 。一般言之，氧化碳原子數較多的側鏈反比氧化碳原子數較少的容易。

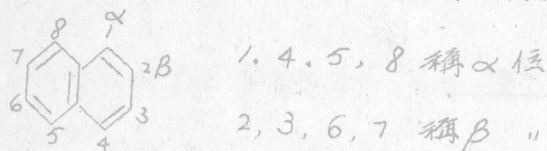
甲苯中的  叫苯基顯苯的特性，即能起硝化與磺化及鹵代

作用；當起作用時，先起作用的是甲烷基的隣位與對位上的氫原子。

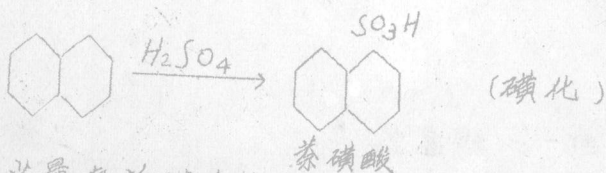
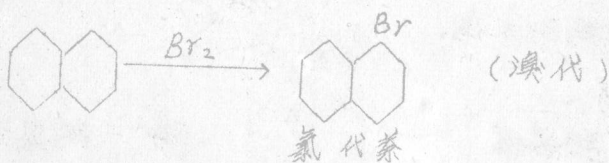
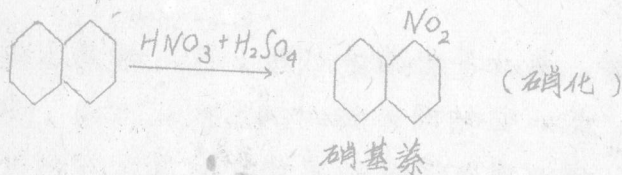
4-5 多核芳烴 多核芳烴分二類，即兩個或更多的苯核由單鍵連結而成的化合物，通稱聯苯。第二類是幾個苯核由相鄰的二碳原子相結合而成的化合物，稱縮合環，或稠環。

聯苯 兩個苯核由單鍵結合起來，結構式為： 它是有閃光的葉片狀晶体，熔點 70° ，是多種染料的原料。

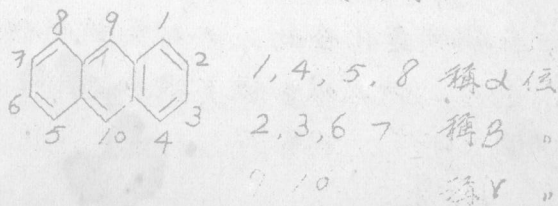
萘 我們從煤渣可以製萘。它是片狀白色晶体，熔點 80°C ，易昇華，可特臭，可作驅虫劑，又為重要工業原料。其結構式是：



萘的反應與苯極相似，但 α 位置特別活潑，所以取代反應都發生在那裡。如

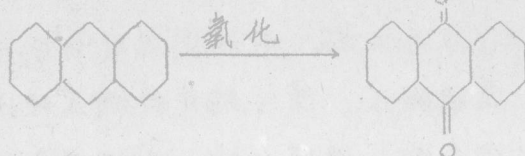


蒽 少量存於煤渣中，與菲 ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$) 為異構體，薄片晶体有螢光熔于 216°C ，為染料重要原料。其結構式為：

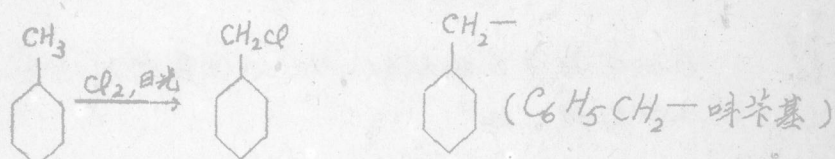
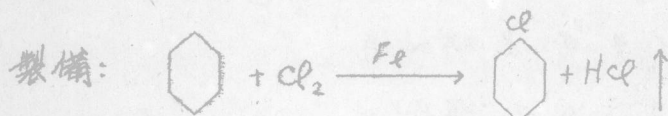
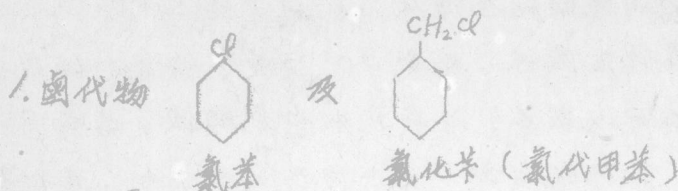


γ 位最活潑，故這的反應常發生於 α 位。

蒽被鉻酸或硝酸氧化時，產生蒽醌

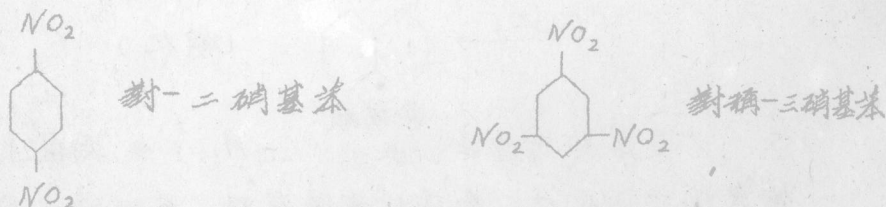
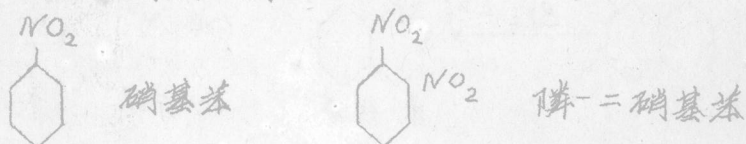


4-6 苯的重要衍生物



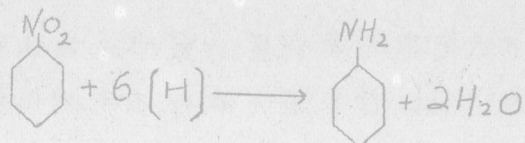
氯苯水解後生酚。氯化苯有催化作用，有一種有毒的試劑。

2. 硝基化合物 苯和它的同系物的硝基取代作用，單用濃硝酸作用很慢，所以要合濃硫酸來用。硝基取代的程度，可以從一個、二個到三個

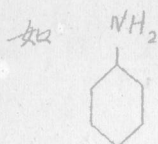


芳香族硝基化合物，大都是黃色結晶。加強熱時則分解而劇烈爆炸，所以很多種是炸藥原料。硝基苯是黃色的油狀液体沸點 209° ，有劇臭，味如苦杏仁，用為苦杏仁的代用品。

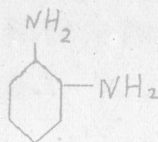
3. 氨基化合物 用還原劑使硝基化合物還原則成氨基化合物，
如



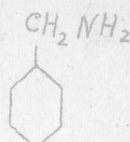
這類化合物叫芳胺類，苯環和側鏈都可被氨基代替。



苯胺



聯苯二胺



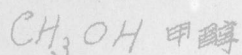
苯甲胺

芳胺類大都是無色液体，略具特臭，有的難溶，有的不溶于水，受光則變褐或黑。

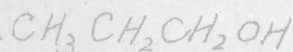
第五章 醇

5-1 脂肪醇與芳香醇 烴的氫原子為羥基所置換而產生的化合物，視與羥基所連結的基是脂肪基或芳香基而表現不同的性質。前一類稱醇而後一類稱酚。醇分子內不含芳香基的叫做脂肪醇；含有芳香基（不直接和烴基連結）的叫做芳香醇。

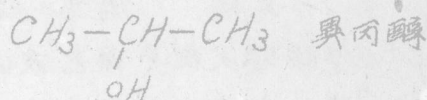
5-2 異構現象和醇的分類 一個和兩個碳的醇，每種只有一個



含三個碳的醇則有兩個：



正丙醇

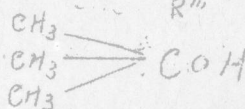


所以醇類依結構式可分成三類：

伯醇：含 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基的醇，其通式為 $\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$ 這類也叫做第一級醇。如正醇

仲醇：含 $>\text{CHOH}$ 基的醇，其通式為 $\begin{matrix} \text{R}' \\ | \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{matrix}$ 這類也叫做第二級醇。如異丙醇。

叔醇：含 $\geq\text{COH}$ 基的醇，其通式為 $\begin{matrix} \text{R} \\ | \\ \text{R}'-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{R}'' \end{matrix}$ 這類也叫做第三級醇。如叔丁醇。



5-3 命名法 醇也是依天字來命名的。各種物的區別則有三種方法：

(1) 俗名——像上面所舉的幾個醇。

(2) 當作甲醇的取代衍生物命名——如異丁醇 $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ ，也可叫異丙基甲醇。這種方法適用於含五個碳以下的醇，碳數再多時就不適用了。

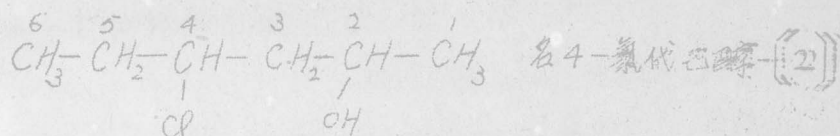
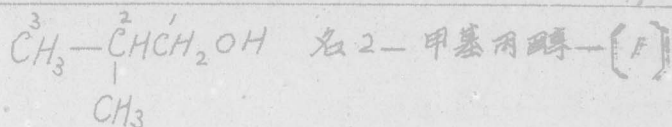
(3) 系統命名法——

i) 以最長直鏈為主體，並保留其原來烴基的名稱；

ii) 末端附以醇字；

iii) 用阿拉伯數字分別表示替代基及羥基的位置。

如 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 名丙醇—[1]



三種命名法的比較

結構式	俗名	甲醇衍生物	系統命名
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	正丙醇	乙基甲醇	丙醇 - (1)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	異丙醇	二甲基甲醇	丙醇 - (2)
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	正丁醇	丙基甲醇	丁醇 - (1)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 > \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}$	異丁醇	異丙基甲醇	2-甲基丙醇 - (1)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	仲丁醇	甲基乙基甲醇	丁醇 - (2)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 > \text{C} - \text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	叔丁醇	三甲基甲醇	1,1-二甲基乙醇

5-4 醇類的性質

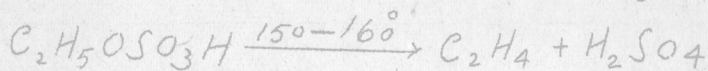
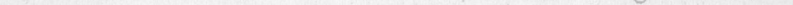
(1) 物性——醇的一個特點在於它們的沸點較相應的烴高出 $100 - 200^\circ\text{C}$ ，如乙醇沸點 78.3°C 而乙烷則沸點 -88.6°C 。前三個醇和水可以無限地與水互溶，六個碳以內的醇則可溶於水，即碳基加大，使醇在水中的溶度減低，但當碳基大至

的溶度。醇較水輕；酸性極弱，比水的還低，如甲醇的 $K_i = 1 \times 10^{-17}$ ，乙醇的 $K_i = 1.3 \times 10^{-20}$

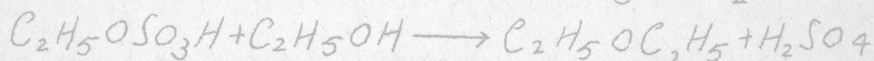
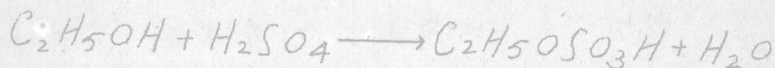
(ii) 化性——重要反應

① 生成複合物：可與鹽生成醇化物，如 $\text{mgCl}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ， $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 。

② 脱水——醇有兩種方式脱水：即一分子醇失一分子水而成烯，如

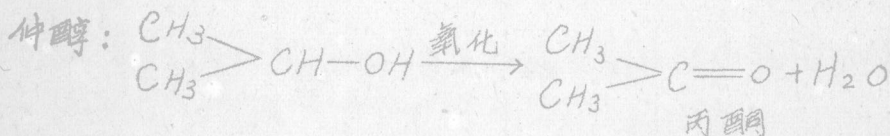
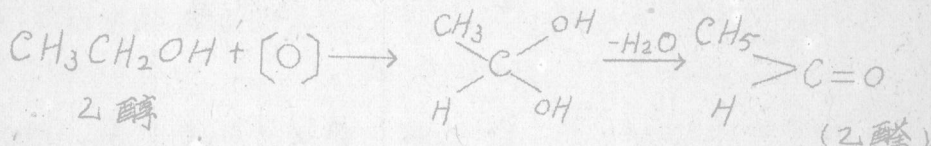


另一種，即二分子醇失一分子水而成醚，如



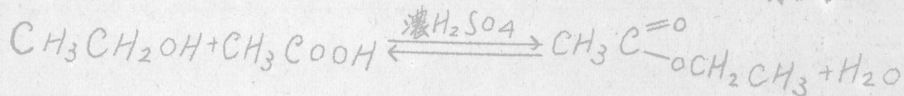
③ 氧化——如完全氧化則變為 CO_2 及 H_2O ，這就是燃燒的結果。如調節氧化劑，不使醇分子破壞，則生成醛或酮，如

伯醇：



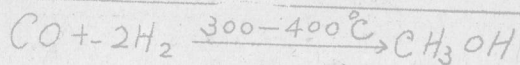
叔醇：是不易被氧化的。經強氧化劑的作用，可能分解成碳原子數比原來醇類變少的化合物。

④ 酯化：醇類與酸（包括有機與無機）皆可生成酯類。如



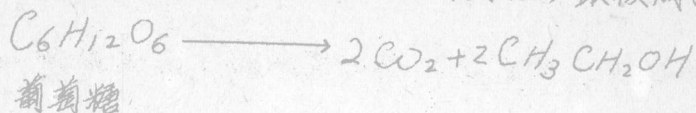
5-5 個別醇：

① 甲醇 CH_3OH 是最低級的醇。因為常從木料乾餾製得，所以有時叫木醇或木精。近代的製法是由 CO 和 H_2 用 Cr_2O_3 或 ZnO 做觸媒直接化合而成：



甲醇是無色的液。在 20°C 時，比重為 0.796。有快感的臭，沸點是 66°C ，能與水互溶。甲醇有毒（喝了會成瞎子），不能喝，常用為工業專用酒精的變性劑。用為工業的溶劑和原料。

② 乙醇：乙醇久已為人類所熟知，因它存在於各種酒中，大量的乙醇是由醱類發酵製得。穀類和糖蜜尤為常用。穀類所含澱粉在發酵中逐步變為較小分子，以達葡萄糖，最後成為乙醇及 CO_2 。

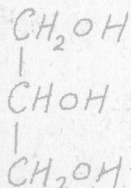


發酵作用的生成物為乙醇的水溶液，再用蒸餾法即可得含 95% 乙醇的商業上的“純酒精”；若再欲得無水酒精時，還得用脫水劑像硫酸銅等處理才成。酒精用為溶劑及有機原料。

5-6 多元醇類 分子裡含有二個以上羟基的醇類，總稱多元醇類。其中羟基愈多，化合物在水中的溶度愈大而在有機溶劑中的溶度愈小。許多多元醇具有甜味，對於動物毒性很小，也無麻醉性。低級的是濃厚液体，高級的是固体。

① 乙二醇 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ —— 它是最簡單的二元醇，有甜味，稠液態，沸點 197.5°C 。

② 丙三醇——俗稱甘油，其結構式為：



可從脂肪分解數得，也是蔗糖發酵製酒精的副產物。它是甜味濃稠的無色液。在 17° 時熔融。供藥用及炸药用。

第六章 酚

6-1 酚的分類及命名法 羟基連在芳香核上的化合物，統稱作酚。視酚基的數目又分一元酚、二元酚及三元酚等。煤油中含有大量的一元酚，如酚及甲酚。高級同系物及多元酚則成為各種化合物存於許多植物體中。

酚類的命名是以酚為母體，稱為某酚。如 c1ccccc1O (苯) 酚；

Cc1ccccc1O 鄰甲酚等。多元酚則稱作某二酚、某三酚等。如 Oc1ccccc1O 二酚；

Oc1ccc(O)cc1 間二酚。羟基萘稱萘酚。除上述命名法還有其他命名法。

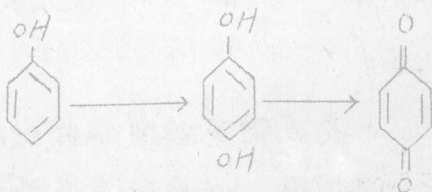
6-2 酚類的物理性質

1. 羟基的存在，大大地增高了化合物的熔點與沸點；
2. 增加了在水中的溶解度，降低了在有機溶劑中的溶解度；尤以多元酚為甚；多元酚不能溶於醚或苯中；
3. 酚類的酸性較醇類更強，故能溶於 NaOH 或 KOH 中而成鹽；但不能分解 Na_2CO_3 或 NaHCO_3 。
4. 在碱溶液中能被 CO_2 所沉澱，這是不同於有機酸的。

6-3 酚類的化學性質 酚類分子的芳香核受羟基的影響表現許多特點，如易氧化與易發生取代反應等；酚上的羟基則顯醇和酸的變重性格。今以酚為例來說明。

1. 苯核的反應

① 氧化：



② 取代：i)

