

基礎理論成機有本基

1957—1958 第一學期

上 冊

基本有機合成理論  
(上冊)

編 者: R.O. 支那  
出版者:  
印刷者:

001—300冊 1957.

基本有機合成理論基礎  
(下冊)

編 者: B. O. 列赫斯費爾特  
出版者:  
印 刷 者:

001 - 500 冊

1957.9. 出版

# 目 錄

- (I) 化學結構理論 (10—11)      (II) 原子的結構 ..... (12—23)  
(III) 化學鍵及分子的結構：離子鍵 (24—28)；共價鍵 (29—33)；  
    雜化 (34)；共價鍵的有向性 (34—36)；單鍵和多鍵 (36—37)；  
    分子及分子中鍵的特性 (38—40)；分子的極化度 (41—42)；  
    分子中原子的相互影響 (43—46)；其它類型的化學鍵 (47—48)；  
    分子的振動 ..... (49—52)

## 有機反應的機理和反應性能

- (I) 過渡狀態理論 ..... (1—1~1—8)  
(II) 非均裂反應和均裂反應 ..... (1—9~1—10)  
(III) 价飽和分子間的反應 ..... (1—11~1—12)  
(IV) 离子反應 (1—13~1—15)；(V) 自由基反應 ..... (1—16~1—23)  
(VI) 各類反應的競爭 (1—24~1—29) (VII) 反應性能 ..... (1—30~1—32)

## 化學反應的熱力學

- (I) 反應的熱效應 (2—3~2—6)；(II) 热容 ..... (2—7~2—12)  
(III) 热效應與溫度的關係 (2—13)；(IV) 热焓 ..... (2—14~2—16)  
(V) 熵 (2—17~2—29)；(VI) 等壓位 ..... (2—30~2—38)  
(VII) 化學平衡 ..... (2—39~2—53)

## 化學動力學

- (I) 化學反應速度方程式 (3—1)；(II) 化學反應的動力學分類 (3—2~3—4)  
(III) 封閉系統中的均相簡單反應 ..... (3—5~3—9)  
(IV) 在流動系統中進行的均相反應與非均相反應 ..... (2—10~3—18)  
(V) 鏈鎖反應的動力學 ..... (3—19~3—20)  
(VI) 化學反應速度常數 ..... (3—21~3—24)  
(VII) 反應速度和溫度的關係 ..... (3—25)  
(VIII) 反應速度和壓力的關係 ..... (3—26~3—28)  
(IX) 動力學關係式的應用 ..... (3—29~3—32)

## 催 化

- (I) 催化劑的基本性質 (4—2~4—4)；(II) 非均相催化 ..... (4—5~4—25)  
(III) 均相催化 (4—26~4—27)；(IV) 酸式非均相催化 ..... (4—28~4—29)  
(V) 催化劑的選擇、制備和使用 ..... (4—30~4—35)

# 目 錄

## 官能團

(I) 鮑和烴的最重要的反應	1. 鮑和烴的裂化.....	(5—2~5—12)
2. 鮑和烴的脫氫 (5—13~5—15)	3. 鮑和烴的異構化...	(5—16~5—17)
4. 鮑和烴的鹵化 (5—18~5—22)	5. 鮑和烴的氧化.....	(5—23~5—26)
6. 鮑和烴的硝化.....		(5—27~5—29)
(II) 烯烴及其衍生物的最重要的反應	1. 加氫.....	(5—30~5—32)
2. 鹵素加成 (5—33~5—35)	3. 鹵化氫加成.....	(5—36~5—38)
4. 次鹵酸的加成 (5—39~5—40)	5. 硫酸与烯烴的加成...	(5—41~5—43)
6. 水合 (5—44~5—46)	7. 氧化.....	(5—47~5—48)
8. 聚合 (5—49~5—53)	9. 烷基化.....	(5—54~5—57)
(III) 炔烴及其衍生物的最重要的反應		
1. 与金屬及金屬化合物的反應 (5—58~5—59)	2. 聚合...	(5—60~5—63)
3. 与含羥基的化合物的反應.....		(5—64~5—66)
4. 与含羰基化合物的反應.....		(5—67~5—69)
5. 与鹵素及鹵化氫的反應.....		(5—70~5—72)
(IV) 共軛雙鍵化合物最重要的反應	1. 加成反應.....	(5—73~5—75)
2. 二烯合成和式聚合.....		(5—76~5—77)
3. 二烯化合物的聚合.....		(5—78~5—85)
4. 絡合物生成反應.....		(5—86)
(V) 含羥基化合物的重要反應	1. 醇的脫水.....	(5—87~5—90)
2. 醇類的脫氫.....		(5—91~5—94)
3. 醇同时進行脫水与脫氫.....		(5—95~5—97)
4. 醇類的酯化 (5—98~5—99)	5. 多元醇的縮聚.....	(5—100~5—102)
(VI) 羰基化合物最重要的反應	1. 加氫.....	(5—103)
2. 氧化 (5—104~5—107)	3. 醛和酮的縮合.....	(5—108~5—110)
4. 醛和烯烴的縮合 (5—111)	5. 羰基化合物的熱解...	(5—112~5—114)
6. 一氧化碳的反應.....		(5—115)
(VII) 羸基化合物最重要的反應	1. 酸的脫水.....	(5—125~5—126)
2. 酸和不飽和化合物的加成反應.....		(5—127~5—130)

## 結束語

# “基本有机合成的理論基础”講授大綱

## I 緒論

基本有机合成及其基础理论概念的发展。了解控制以及實現有机反应所必要的主要基本理论。物质结构、热力学、动力学反应性能及催化等问题。布特列罗夫化学结构理论的基本原理。门德雷耶夫周期律。原子的构造。天体学说动力学说和量子力学学说。电离势和对电子的亲和力。分子、化学键、离子键、共价键以及它们的特性。多键。化学键的能量。键的极性。分子间力。极化度。分子内原子的相互影响。配价键和氢键。关于共振论和中介论。

## II 化学反应的反应性能和机理

反应性能的概念。有机化合物反应的特性；决定反应结果的因素。反应的机理。过渡状态理论。活性络合物的特性。有机反应的基本类型：均裂反应与非均裂反应。价饱和分子间的反应。离子反应。自由基反应。不同类型反应的竞争。链式的和阶段式的反应机理。反应性能的定性和定量的评述。

## III 化学反应的热力学

热力学因素的意义。基本热力学函数。热焓。反应的热效应及其与温度的关系。化学平衡和决定化学平衡的函数。熵，熵的计算和特性。等压位及其计算。等压位是衡量反应性能的尺度。化学平衡常数。非理想气体系统中和准相系统中的化学平衡。

## IV 化学动力学

关于化学反应速度的学说。反应的动力学类型。化学反应速率方程式。反应级数及其测定的方法。利用反应速率方程式来确定反应的机理。密闭系统和流动系统中均相反应的动力学方程式。流动系统中的非均相反应。链反应的动力学。反应速度和温度、压力的关系。阿累尼乌斯方程式。速率常数和活化能的求法。反

应的绝对速度理论。利用动力学因素来估计反应性能的可能性。

#### 丁 催 化

催化的原理和种类。非均相催化。非均相催化的各个阶段。扩散在非均相催化反应中的作用。吸附。吸附的类型。表面的不均匀性和活性中心。催化理论中的电子概念。在表面层内进行催化反应的机理，中间化合物学说，变形学说和多位学说。活化吸附学说和过渡状态学说。均相催化。酸式非均相催化。催化剂的选择，制备与使用。

#### Ⅳ 官能团，饱和烃的最重要的反应

裂化，热裂和催化裂化的机理，热力学以及反动力学。裂化成乙炔的裂化反应。异构化。饱和烃的脱氢，卤化，氧化，硝化。

#### Ⅴ 烯烃及其衍生物最重要的反应

C=C官能团的特性。含C=C基化合物的加氢。卤素，卤化氢，硫酸，水和次卤酸的加成反应。最重要的反应的机理，热力学反动力学。烯烃的氧化。聚合。烷基化。

#### Ⅵ 炔属烃及其衍生物最重要的反应

和金属及金属盐的反应，炔属烃的聚合，和含羟基化合物的反应和含羧基化合物的反应。和卤素及卤化氢（以及和HCN）的反应。

#### Ⅶ 含共轭双键化合物最重要的反应

含共轭双键化合物的特点。共轭双键上的加成。络合物的形成。二烯合成和式聚合。异环化。聚合和共聚合。

#### Ⅷ 含羟基化合物最重要的反应

含羟基化合物的特性，醇类的脱水与脱氢。同时进行脱水与脱氢。酯化。均缩聚与非均缩聚。

#### Ⅸ 含羟基化合物最重要的反应

官能团 $-C\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{H}}}$ 和 $=C=O$ 的一般特性。羧基化合物还原成醇的

反应。羧基化合物的氧化。缩合反应和聚合反应，醇醛缩合和成酯缩合。和不饱和烃的缩合。去羧基反应。

### III 含羧基化合物最重要的反应

含羧基化合物的一般特性。酸的离解常数和其结构的关系分子间和分子内的脱水反应。和不饱和烃的反应。酯和多酯的形成。有机酸的去羧基作用。

## 緒 論

国民经济需要大量的各种有机产品，其中首先是各种烃类，醇，酸，含羧基的化合物以及无数的各种衍生物。

在不久以前这些产品主要还是从自然界中取得的，其中包括可用于食用的农业产物。现在，上面提到的产品的需要量大大地增加了。这是由于油漆颜料业、利用萃取的工业，人造纤维和合成纤维、塑料，合成橡胶，农药的生产以及军事化学等都得到了蓬勃的发展。正因为如此，同时也由于工业以及整个国民经济不断地要求各种具有特种性能的新产品，所以这些产品的生产便再也不能仅仅建立在将自然界的原料作简单加工的基础上了。

除此而外，利用粮食做原料来生产化学产品，这也是和改善人民的物质福利这个任务相矛盾的。因此，苏联共产党很久以前就指出，而且现在仍不断地指出：必须尽快地用非食品的原料来代替于生产化学产品的食品，而主要是采用烃类的气体。

由于所有这些情况，在化学工业中便建立了一个新的年轻的部门，这个部门就是用合成的方法来制取一系列的有机产品，而这些产品乃是生产许多其他产品的基础。这一个工业部门的名字就叫做有机合成工业。

最初，这个工业部门包括了所有有机化合物的生产，而主要是脂肪族化合物（即除去燃料及其半成品）。然而由于各个单独产品生产的增长，渐渐地又分出了一系列的独立的有机化学工业部门，例如塑料，漆油和涂料，爆炸物，合成纤维，合成发动机燃料以及合成橡胶，这样一来，处在基本有机合成工业之内的只剩下了最简单的有机物的生产了，它们或者是具有独立的用途（溶剂，冷冻剂，抗冻剂，毒性化学药品）或者是其他有机工业部门的原料或半成品。

需要基本有机合成工业产品最多的是合成橡胶工业。它对以下这些产品如醇，烃类（乙炔，丁二烯，苯乙烯等）乙醛，甲醛，卤素衍生物以及乙二醇的需要量是如此之大，以致最好把这些产

品的生产和聚合体的生产综合地组织在一起，因此，基本有机会合成工业和合成橡胶工业间的界限便渐渐地消失了，如果我们注意到这一事实，就是说形成这两者的基础的过程，以及这些过程的组合和进行方法都是十分接近甚至是相同的，那么便可以很清楚地了解到以上这两种生产的基础可以，或者甚至可以说应该一起来研究。

只有科学上得到了一系列杰出的成就，大规模的有机化学工业的建立才是可能的，其中首先应该指出的便是在十九世纪后半叶的初期的伟大俄罗斯学者 A. M. 布特列罗夫 (Бутлеров) 所创立的化学结构学说，这个学说使有机化学得到了高度的兴盛，同时应该指出，这个学说的建立直接地使有机合成工业得到了发展。结构学说一方面为工业提供了科学基础，另一方面在解决实践所提出的问题的过程中本身也不断地得到发展而更臻于完善。以后，为有机化学工业的建立，许多著名的有机化学家都做出了自己的贡献，这里我们不能不提出以下这些科学家：A. M. 库契洛夫 (Куциров) 他研究出了合成乙醛的方法，A. E. 法伏尔斯基 (Фаворский)，他是研究以乙炔为基础的合成而出名的，C. B. 列别节夫 (Лебедев)，他建立了合成丁二烯的工业，巴塔尔 (Батар)，他研究出了用一氧化碳和氢气合成甲醇的方法；郭姆别尔克 (Гомберг) 他找出了制取氯乙醇的方法，列波 (Репп) 涅奥林德 (Нюоланд) 和卡洛捷尔斯 (Карозерс) 他们对乙炔化学和工业方面都有宝贵的贡献，此外还有许多其他的学者，需要指出，A. M. 布特列罗夫也研究出了许多具有头等意义的合成方法——他指出了烯烃水合成醇以及不饱和烃聚合的可能性。

然而只靠有机化学方面的成就还不能解决工业发展中的成绩，这还要有物理化学中许多方面相应的成就：如关于化学平衡，化学反应速率，催化等的学说，以及化学技术方面的成就，如关于复杂反应的进行，反应产品从复杂混合物中的分离，成品的精制等方面的理论和实践等。

所以说，现代的基本有机合成和合成橡胶工业是建立在许多科学部门的成就之上的。因此这门工业不管是从其采用的方法，或是从其工艺过程的组合及其控制方法来看都是先进的部门之一。

然而也正因为如此，所以要想认识基本有机合成的过程，学会掌握它，并且要发展这些过程使其更加完善，没有关于这些过程的理论基础的深厚的知识是不可能的。只有明确地认识到理论和实践紧密结合的必要性才能保证工程师在工作中取得成绩。而这一点在基本有机合成工业中表现得特别明显。一个工程师如果不知道也不了解与他有关的过程的理论基础，就要变成一个墨守成规的人，而不可能促进技术的进步。

基本有机合成和合成橡胶的理论基础这门课的目的就是要把所研究的这一领域最低的理论知识传授给青年专家。

在这样的基础上，以后还应当不断地提高，不断地充实自己的知识，因为谁要不进步，不提高，谁就要落后。而落后对创造性的工作来讲便是死亡，落后会使工程师退化而成一个工匠。

我们所讲的这门课的任务就是这样，它的内容怎样呢？

在工业上制取基本有机合成的产品和合成橡胶是和各式各样的化学反应相联系着的。这门课的内容就是研究这些反应，研究如何使这些反应进行而能得到最好的结果，同时还要研究控制这些反应的条件。

有机化合物的反应有许多和无机化合物不同的地方；首先，有机化合物的反应进行得比无机化合物慢得多，特别是后者在水溶液中进行时相差得特别多，其次，有机化合物的反应很少能够定量的进行，对这种反应来说，占理论产率 80—90% 的产率就算是很好的了，然而对无机化合物的反应来讲在大多数情况下都能够定量地进行。这是因为典型的无机化合物是以离子的形态进行反应的，而离子间的作用速度是很快的，而且产率也是很高的。而有机化合物以离子的形态进行反应的情况则非常少。从能量上讲，离子的形成常是不利的。因此，反应按照另外的途径进行。所以，在研究有机反应的时候便提出了这样的问题，就是说这些

反应该实现的方法以及作用分子间相互作用的机理是怎样的。

在研究有机化合物的反应的时候，主要的问题是一种物质能够以多大的速率进行某一反应，以及反应的次序如何。这种能力通常叫做物质的反应性能，反应性能的大小决定于许多因素：组成分子的原子的性质，原子的价数以及它们的相互排列的方式和相互影响等，而整个讲则决定于分子的化学结构。因此在分析反应性能的时候必须对关于化学结构、原子和分子构造的学说有一个明确的概念。

在现在的科学发展水平上，化学结构学说还只能对物质的反应性能做出定性的结论；然而工业却需要严格的质量的数据，就是说根据这些数据能够准确地知道某过程进行的速度如何，产率如何，以及使用怎样的条件能够保证得到最好的结果。

这里热力学和化学反应速度学说给了帮助。物质的结构反映在具体的热力学函数中（如熵、等压位等）对这些函数加以分析便可以知道某一反应是否能够进行，平衡状态如何，并且能够指出如何改变条件以得到最好的产率。

可是，如果从热力学上分析某过程可能实现，并不能说明这一过程可以应用到工业上去。化学反应的速度通常相当快。这一点对连续操作特别重要。因为如果反应进行得很慢，则当反应混合物通过连续操作的设备时，物质的转化程度将非常小。结果，即使从热力学上看能够得到很高的产率，然而事实上得到的产率却非常低，以至于用连续操作是不行的。

显然，如果事先知道化学反应的速度，并能找出提高反应速度的方法，那是非常有实际意义的。化学动力学就是研究这些问题的，也就是关于化学反应速度的学说。

常常有这样的情况：能够得到最好的产率或甚至是可能采用的产率的条件和能够得到可以采用的反应速度的条件相矛盾。譬如可能有这样的情况：只有在某一温度下才能得到满意的产率，然而在那样的温度下反应速度非常之小。在这种情况下催化剂的使用对工业给了不可估量的帮助。所谓催化剂，就是这样的物质，

它能加快化学反应的速度，然而它不参加到最终产物的生成。

现代基本有机合成工艺方面最重要的成就（其它化学工业部门也一样）是和工业催化的成就相联系的。使用催化剂可以在很大的范围内改变化学反应的速度，能使反应向生成某一定产物的方向进行，因此，能够在工业上可以採用的速度进行，并且产率相当高的化学反应的数目便大大地增加了。

化学工艺的发展方向是在于掌握越来越复杂的、难于实现的必须要採用催化剂的化学反应。新产品的制取，使用新的各种资源等问题的解决也要靠找寻相应的催化剂。这样我们便可以断言：在当前，催化是决定所有化学工艺发展速度的主要方法，其中包括基本有机合成。

热力学、动力学和催化等问题是和化学结构理论，以及关于物质的反应性能的学说直接相关的。因为这些问题的研究应该和这些理论及学说密切连系。这些问题对了解和掌握基本有机合成的工艺过程在理论上和实践上都是非常重要的。因此，它们便成了基本有机合成的理论基础这门课的不可分割的组成部分了。应该指出，热力学、动力学、催化以及有机化合物的反应性能等问题，研究的还是远不够的。许多化工过程——大量的有机工业必需的半成品就是用这些过程生产的——虽然是不利的，这些过程需要各式各样的操作和贵重的原料。常有这样的情况：这些半成品可以用更便宜的方法，即利用更容易得到的原料来制取；但是我们现在还不能把这种方法应用到工业中去，因为我们还不能使这些过程向我们所需要的方面进行，并且得到好的产率，例如用空气中的氧气氧化天然气或工业上的石油气体以制备醇类，醇类以及酸类的方法运用的很少，这唯一的的原因就是还不会掌握这些复杂的过程。

现在科学家的正正努力于发展关于有机反应的学说。在这方面发展得很慢，今天还不知道的和还不能实现的，明天就可能不仅在科学上能够掌握，而且这能够且工业上得到应用。因此，我们必须经常地注意文献上发表的一切新的发展。否则便很容易落后，而且这种落后很难补救。

基本有机合成的每一类生产自然都有具体的任务，也就是说它一定和某一类的物质即某一类有机化合物发生关系，因此必须要知道各类有机化合物在不同的条件下和不同的反应中的行为的特点。某一物质属于有机化合物中的哪一类可以用含于该物质中的官能团来决定。因为当有机化合物进行反应时发生变化的一般只是分子中的某一部分，即官能团。而分子的主要部分——即原子团——则转入生成的分子中去而不发生任何的变化。有机化合物中某种官能团的存在基本上可以决定分子的化学性质，因为每一个官能团都具有其特有的性能，即能进行它所固有的某些特定的反应。

这样一来，很清楚，在基本有机合成的理论基础这门课程中应该有一系列独立的章节来讲授有机化合物中最重要的官能团：碳—碳的单键和多键，C—H键，羟基，羧基和羧基等官能团。

综合上述本课的对象和内容，可以这样来总结一下：首先应该讲授物质化学结构理论的现状，因之便要讲授原子和分子的结构以及化学键的性质等问题。然后，在这样的基础上应该研究一下反应性能的问题，以及其热力学方面与动力学方面；此外还应该研究一下催化的理论基础和实践基础。最后，应该从已讲授的理论的观点来研究一下有机化合物中各重要官能团的性质。

理论基础这门课中讲授的材料的总和应该构成研究其它专业课的基础，而其中首先是基本有机合成工学和合成橡胶工学这两门课。

## I 化学结构理论

到十九世纪六十年代的初期，化学这门科学得到了比较高度的发展。当时，已经积累了广泛的实验材料和理论材料，然而这些材料并没有用一个统一的关于化合物的结构的概念加以概括，这一点严重地阻碍了科学和技术的进一步发展，因此，在已有的事实的基础上建立起化学结构理论就成了非常必要的了。

当时首要的学者，象克库列（Кекуле），高尔别（Кольбе）和弗列斯（Вюрг）等认为分子的化学结构是不可能弄清楚的。然而天才的学者亚力山大·米哈伊洛维奇·布特列罗夫勇敢地担当起了这个任务，他站在唯物主义的立场上，综合了化学这门科学以前所积累的一切材料而建立了严整的化学结构理论。

这个理论的基本原理如下：

1. 一个分子内的每一个原子是按照它固有的“化学力”（亲和力）的数目来参加该分子的组成的，分子的性质决定于原子的性质，原子的数目以及化学结构。

2. 化学结构就是各原子化学力的分配，由于这样的分配，各原子相互影响而结合成一个分子。

3. 每一个分子只有一个一定的结构，而不能同时有几种不同的结构。因此每一个分子只能有一个式子能够合理地说明它，只有这一个式子才能真实地反映出分子内的化学关系。

4. 研究了物质的化学性质可以确定其分子的化学结构，知道了化学结构也可以预言指出该物质的化学性质。

5. 每一个分子内的所有原子都会互相影响，而且不只是直接相连的原子，就是不直接相连的原子也会互相影响。

A. M. 布特列罗夫创立的化学结构理论的力量是在于它是建立在从辩证唯物主义的观点 — 即便是无意识的 — 来分析各种现象这样的基础上面的。这个理论的唯物性就在于它分析原子和分子是从各个方面考虑的。它认为原子和分子是不依赖我们的意识为转移的客观存在，而且是可以通过一般的观察、实验和思

誰半被我們認識的。布特列羅夫對待問題的辯證的態度表現在：他認為分子是由一定數目的原子以一定的方式相互作用而構成的，因此它和任何其它分子有本質的區別。同時也表現在，他認為分子的性質決定於組成該分子的所有原子的性質，換句話說，A. M. 布特列羅夫的出發點是，他認為分子和組成該分子的原子是辯證的統一體。

正是由於這些原因，A. M. 布特列羅夫的理論反映了分子結構的客觀規律，並且能夠成為有機化學和工藝學進一步發展的現實基礎。這個理論使我們能夠闡明積累下來的一切實驗材料，能够建立有機化合物的嚴整的系統，預先指出當時還不知道的新有機化合物的存在，並且實現許多新的合成，以制取各種產物。

在布特列羅夫理論的基礎上，得到了一系列的新發現。例如 B. B. 馬爾可夫尼可夫 (Марковников) 在發展關於分子內原子的相互影響這一原理的同時，研究了各式各樣的加成反應，取代反應和分解反應，概括了所取得的實驗材料，而得出了以他命名的著名的規則。同分異構現象也被闡明了。還有很重要的一點應該指出，就是說，甚至那些原來未包括在布特列羅夫理論範圍之內的事實也並不和它矛盾，相反的卻促進了它的發展和擴大。例如，發現一系列物質的異構物的數目比預先想到的為多，這一點促進了一個新的科學領域的建立——即范·霍夫 (Ван-Гофф) 和列別里 (Лебель) 所建立的立體化學，這門科學包括在化學結構理論中而做為它的一個組成部分。相反的，有一系列的異構體不能得到（例如苯的鄰位二取代物）這一點更幫助了我們能夠更深入的了解化學鍵的性質。在化學結構理論發展的第一階段，以上這些事實反映在當時建立的許多多少的規則和一系列的假說之中（例如齊列 [ЦИЛЕ] 假說），其中許多規則或假說以後得到了嚴格的科學解釋和証明。

然而 A. M. 布特列羅夫的化學結構理論具有很嚴重的缺點，這些缺點在這個理論建立的當時是很自然的。這個理論仅仅肯定了化學結構的規律，但並沒有解釋其實質。A. M. 布特列羅夫當時並不知道同時也不可能知道他所提到的化學力或者結合力的性

質；他也不知道各種元素的原子按照什麼規律相互作用，為什麼不相連的原子也能够相互影响，自然也不能确定任何定量的規律。

所有这些问题，只有当深入地了解了原子和分子的结构和性质，并在这个基础上深入了解了化学键的性质以后才能解决。

## II 原子的结构

在1869年A. N. 门德雷耶夫 (А. Н. Менделеев) 做出了科学史上最卓越的发现之一——发现了化学元素週期率。

由于週期率的发现，建立了化学元素的严整的系统而代替了以前那种极其混乱的情况，从前不知道性质不同的、独立的化学元素究竟有多少。如果以现代科学的状况来看，那么，从最轻的元素——氢，到最重的元素——铂，所有的元素共同组成一个连续的系统，其中每一个元素都有其一定的序数。这里元素系列的连续是靠原子量顺序地、同时又是突变式的改变而形成的。所以，原子质量的突变式地增加便出现新的元素，而这些新的元素的性质是和它们周围的元素的性质直接相关的。

这些都说明所有的元素除了明显的区别以外，还有一些共同的地方，同时也就可以想到它们并不象以前所想象的那样不能分割，而是具有複杂的结构并且由某些更小的质点所组成，因此便提出了原子的内部结构这一问题。由于以后化学和物理的发展，因此便能够在门德雷耶夫週期律和十九世纪末电子的发现的基础上建立原子结构的理论，同时也便能够给门德雷耶夫週期律以物理的解释。

这些科学成就对有机化学的发展起了巨大的作用，因为根据原子结构理论便能够发展关于化学键的学说，并能给化学结构理论以物理的解释。这一点反过来也促进了原子结构理论的发展，并且揭示了研究化学变化，以及解释和预见化学反应的结果等重大的新的可能性。

对建立原子结构的概念最重要的实验材料，第一是电子的发现 第二是气态物质光谱的结果。