

有机化学



有机化学

复旦大学化学系有机化学教研组

复旦大学出版

1960年

上册目录

緒論	1
引言	1
有机化学产生及其发展	2
有机化合物的来源及特性	4
碳原子的电子结构	5
布特列洛夫结构理论	8
有机化合物的分类	11
有机化合物的命名	12

第一部分 链状化合物或脂肪族化合物

第一章 烃	16
I. 烷属烃	16
烷属烃的结构	16
烷属烃的来源	16
物理性质	18
化学性质	18
个别的烷属烃	23
II. 烯属烃	24
双键的结构	25
一般制法	26
物理性质	28
化学性质	29
III. 二烯烃	34
共轭双键	34
二烯烃的制法	36
化学性质	37
IV. 炔属烃	38
叁键的结构	38

乙炔及其同系物的制备法	39
物理性质	39
化学性质	40
第二章 烃的卤代物	43
I. 一卤代烷	43
命名	43
一般制法	44
物理性质	46
化学性质	47
个别的卤代烷	51
II. 多卤代烷	52
二卤代烷	52
三卤代烷	52
四卤代烷	54
III. 不饱和卤代烃	55
制法	55
不饱和卤代烃的性质	55
个别的饱和卤代烃	56
IV. 含氟化合物	57
制法	58
一般性质及个别化合物	58
第三章 醇类	60
I. 一元醇	60
醇类的同分异构物	60
命名	61
一般制法	62
物理性质	66
化学性质	68
重要的一元醇	72
II. 二元醇	75
命名	75
乙二醇的制法	76
乙二醇的性质	77
连二醇的重排	78
二元醇	79

制法	79
性质	80
高级多元醇	80
IV. 不饱和醇	81
一般制法	81
个别不饱和醇	83
植物中的不饱和醇	84
V. 酯: (无机酸酯)	85
命名	85
制法	85
性质	86
个别的酯	86
VI. 醚	88
命名	88
制法	88
性质	90
个别的醚	91
第四章 醛与酮	95
I. 一元醛与酮	95
命名	96
一般制法	96
物理性质	100
化学性质	100
个别的醛与酮	113
II. 多元醛与酮	116
命名	117
一般制法	117
个别的二元醛与酮	118
III. 不饱和醛与酮	122
命名	122
一般制法	123
化学性质	123
个别的饱和醛酮	125
第五章 羧酸(脂肪酸)	129
I. 一元羧酸	129

命名	129
一般制法	130
物理性质	132
化学性质	133
羧酸的结构	135
个别的羧酸	136
II. 羧酸的衍生物	138
酰卤	139
酸酐	142
烯酐	144
羧酸酯	145
原酯酯	148
酰胺	148
III. 多元羧酸	150
命名	151
一般制法	151
性质	152
个别的二元酸	154
IV. 不饱和酸	159
命名	159
性质	160
个别的饱和和酸	161
V. 磺酸的衍生物	166
尿素	168
酰胺	168
磺脲	169
胍	170
第六章 取代酸	171
I. 卤代酸	171
命名	171
一般制法	171
卤代酸的酸性	173
性质	173
II. 羧基酸	174
制法	174

性质	175
个别的羧基酸	176
自然界的羧基酸	177
III. 旋光异构体	179
旋光性	179
旋光性与物质结构的关系	180
乳酸的旋光异构现象	182
外消旋	183
含有两个不对称碳原子的化合物	184
Emil Fischer 投影法	185
内消旋	186
外消旋型的折开	187
旋光性化合物的构型和符号	188
不含不对称碳原子的旋光性化合物	190
IV. 酮酸	190
乙酰乙酸及其酯	190
应用乙酰乙酸的合成法	192
互变异构	193
第七章 含氮化合物	197
I. 硝基化合物	197
一般制法	197
性质	198
个别的硝基化合物	200
II. 胺	201
分类与命名	201
一般制法	202
物理性质	204
化学性质	205
个别的胺	208
III. 重氮化合物	209
重氮甲烷	210
重氮乙酸乙酯	211
第八章 醇	212
醇的定义	212
醇的分类	212

I. 单糖	213
葡萄糖的结构	218
戊糖与己糖的互变	214
单糖的化学反应	215
醛糖的立体化学	220
单糖的互变异构	228
变旋光作用	229
式	230
个别的单糖	231
II. 低聚糖	234
麦芽糖	235
纤维二糖	236
蔗糖	236
乳糖	237
III. 多糖	238
多糖戊糖	238
淀粉	238
肝糖	240
菊糖	241
纤维素	241
第九章 氨基酸与蛋白质	245
I. 氨基酸	245
分类	245
氨基酸的合成	248
性质	249
个别的氨基酸	252
II. 蛋白质(脱)	253
蛋白质的概貌	253
蛋白质的结构	254
多肽的合成	257
蛋白质的分子量	259
蛋白质的分析	259
蛋白质的性质	261
蛋白质的分类	261
蛋白质在工业上的应用	262

緒 論

引 言

勤勞智慧的中国劳动人民在长期生产实践中，对于有机物质的制造和利用，总结出极其宝贵的經驗和知識，从而作出了許多創造和发明。我国是最早应用天然染料的国家。繼纁絲織布之后，发見了染色。黃帝时代就制定玄冠黃裳，用草木染色，几千年来发现許多植物染料如靛兰，茜草，五倍子等。近代人工合成染料是以天然染料研究为始本的。我們祖先在染料化学史上有过不可磨滅的一頁。石油在汉书上已有記載。二千多年前，用以做葯，潤滑剂，灯油和漆等。“仪狄作酒，禹飲而甘之”（战国策）“如食魚，膾以芥醬”（論語注）这些都足以說明酿酒，做醬在早期我国就有光輝的成功。它与制糖，造紙等技术就当时社会阶段来講是先进的。有机化学工艺以造紙而論，西欧在十三世紀才将中国造紙方法傳播使用。近代欧美酿造技术首先以分析我国酒麴开始。談到葯物学，大家知道：‘本草綱目’至今还是世界聞名的巨著。以上我們还不完备地叙述了我国在有机物质工艺的偉大創造和貢獻。不幸的是，由于历代封建統治的束縛，长期地阻滯了生产力的进步。这些具有世界意义的发明得不到发展提高的机会。加以近百年来帝国主义的侵略，国民党反动派摧殘，科学事业几瀕危殆地步。解放以后，我国社会制度确保科学事业的蓬勃发展，在我国各地新建了各种类型的大規模的化学工厂。如大型的合成染料厂，大型的电石厂，合成橡胶厂，煤焦油精炼厂，合成汽油厂，合成纖維厂，合成制葯厂，每年都有成千上万吨的生产。在上海地区，解放以来，有机

化学工业很快地发展,有一日千里之势。兴建了煤焦油精炼厂,合成树脂厂,人造纤维厂,有机玻璃厂和许多合成药物厂等。

自从去年大跃进以来,在打破迷信,发揭敢想,敢說,敢做的号召下,大攻科学堡垒,从学校,科学研究机关以至工厂,农庄科学技术上的发明创造,不断涌现出来,在有机化学领域内举其犖犖大者如活性染料的制造和结构测定,各种新型塑料,药物,维生素的制造等,显示出我国人民在创造发明中的巨大潜力。特别是去年以鋼为綱的前提下,发展化学工业的小土群,更可以发挥我国人民的智慧,发明创造和技术革新。我校从木屑制草酸和从酒精,燒碱制乙醇鈉的工厂的建立,就是这样的例子。

我們深信,在继承发扬民族优秀文化傳統的同时,在中国共产党的领导下,貫徹社会主义建設总路綫,全民来办科学,科学一定能在一个短的时期内,超过資本主义国家,在化学事业上也必然是东风压倒西风。

有机化学产生和发展

1675年 Lemery 以生物与非生物(矿物)界得到不同的物质,而认为有无机与有机的分野。1777年 Bary-Mann 倡議,1806年 Berzelius 正式应用“有机化学”这一名字。有机化学之所以能成为一門科学,那是在粉碎唯心的生命力說以后(十九世紀)才开始的。1828年 Berzelius 的学生 Wöhler 由无机的氰酸铵合成了尿素。1845年 Kolbe 合成了典型的有机物——醋酸,1854年 Berthelot 合成了油脂类物质。1861年著名的俄国化学家 A. M. 布特列洛夫用石灰水和多聚甲醛作用,第一次合成了糖类物质。1862年 Berthelot 首次进行有机物质的绝对合成——电弧法制备乙炔。无数实例证明:有机物的生成是受一般物理与化学定律支配

配与节制的。生命力說企图把科学导入不可知論的唯心观点，使有机化学不成其为科学，并阻碍对有机化学了解；以为有机化合物高深莫测，使有机化学一度不能迅速发展。但在唯心与唯物主义的斗争中，胜利永远是属于唯物主义的。生命力說的詭辯挽救不了其为历史所嘲笑的命运。到今天，誰也不会认为因为尿素是生物身体的排泄物，所以无法在生物体外。可是现代资产阶级“学者”仍然支持。庇护那些中世紀的生命力說，无耻地給予复活于资产阶级的“科学”中。他們宣称：生命的实质是一种非物质的“本质”，一种特殊的超自然的“活力”。恩格斯运用唯物主义辯証法分析了当时所有的自然科学資料，对于生命的实质提供了严格的科学理解。他写道：“生命是物质运动的一种形式，并且不是任何物质的运动形式，而是一种特殊組成物质——蛋白质的运动形式”，现代科学的进展完全証实恩格斯的預見性。毫无疑问，不久的将来，蛋白质与生命起源的基本原理将打击唯心主义的最后巢穴。

科学在建設共产主义負有重大任务，在我国人民革命胜利以后，我国面貌起了难以想象的改变。无数的天然宝藏被利用来为劳动人民服务，建立了强大的先进工业及农业建立在巩固的社会主义基础上。科学作为上层建筑完全应该不断革命，以求得与经济基础和解放了的生产力相适应，并力求推动生产力前进。在我国各种科学部門当中，化学占有光荣的地位。在建立共产主义的物质技术基础方面，在保証丰富的消费品和工业原料以及在滿足社会不断增长着的物质和文化需要方面，都离不开化学。有机化学所相联系的国民经济各部門是极广泛的：例如1928年苏联人民委员会4月28日決議中指出：“委员会当前的首要任务是对下列科学技术和經驗上的問題进行詳細的研究（指国民经济化学化委员会成立）……建立农业肥料和杀虫剂工业，进一步发展有机染料

工业,根本上改造焦炭,苯工业,现代木材化学业的工业化问题,现代合成化学(人造橡胶,汽油及液体燃料,合成酯等等。)的基本问题。”我国化学工业部部长彭涛同志在专门报告中更具体地指出我国的发展道路,看来,有机化学在社会主义建设中将占有很重要的地位。

有机物的来源及特性

(1) 来源

自然界中煤,石油,天然气和动植物产物都是有机物的宝藏。在工业上主要是利用这些天然物质为原料来提取和合成各种有机物质。

动植物机体中不断的新陈代谢作用,即是有机物质分解与合成的过程,从而生成了各式各样的有机物。例如蛋白质、脂肪、糖、棉、麻、丝以及酒,奎宁,配尼西林等都与人类生活密切联系着的。这些东西存在于自然界,有的可以被我们直接利用,有的必须用有机化学知识把它们从复杂的生物体内分离出来,或把它们经过变化再加以利用。

随着有机化学知识的不断丰富,许多天然物可以用人工的方法合成出来。根据现代有机化学的知识,绝大多数的天然物都已经用合成方法制得。更重要的是利用合成方法可以取得自然界不存在而国计民生上日益重要的合成产物。这体现了有机化学的巨大威力和在社会主义,共产主义建设中的重要性。

(2) 特性:——与无机化合物的不同点:

有机化合物为数众多,与无机化合物的不同点表现在:

① 反应速度慢:

无机化学中多数为离子反应,瞬间即已反应完毕,而有机化合

物多数为共价键，一般进行分子反应，速度较慢。

② 对热的不稳定性：

与无机化合物比较，对热的稳定性一般较差，受热易分解。

③ 同分异构现象：

无机化合物中组成的元素虽多，但每个分子较简单。有机化合物中组成元素只有 C、H、O 等几种，但结构复杂，由于不同排列即成为不同的化合物，故同分异构现象很突出。

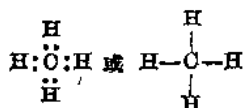
④ 有机反应，常有副反应产生：

有机分子是由较多的原子结合而成的一个复杂分子，所以当与另外一个分子发生反应时，不限于分子某一定的部分发生反应；因而时常产生副反应，使产量减低。

碳原子的电子结构

根据八电子的学说，位于周期表左面的元素，易于失去电子而变成阳离子。位于周期表右面的元素，易于取得电子而变成阴离子。例如钠与氯结合变成氯化钠时，钠原子失去一个电子变成阳离子，氯原子取得一个电子变成阴离子，这些离子之间发生静电引力而生成电价键。碳元素属于第四族，位于周期表的中央，一般不能生成四价的阳离子，也不能生成四价的阴离子，因而不能生成离子化合物。

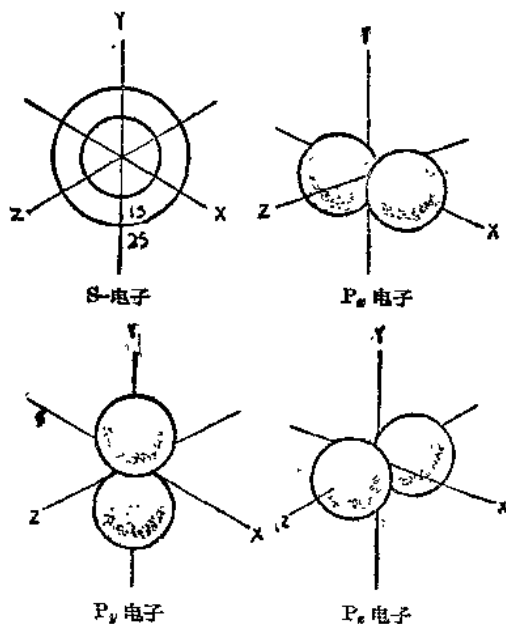
但是碳能以共价键的形式组成化合物；例如碳原子和四个氢原子结合时，碳原子的四个外层电子，每个都和一个氢原子的电子配对，这样就生成碳和氢的共有电子对它们同时参加两个原子安定的外层电子层——这就是共价键，它们不被电离，这样的分子结构习惯上可表示为：



在元素符号间的两点，表示两个电子，相当于结构式中的短划。

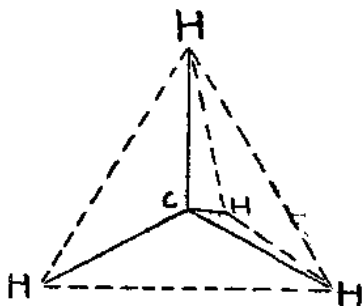
实际上电子当然并非不动点，而是在不停地运动着，形成所谓“电子云”，电子云中电子的密度并不是均匀的。用两点来表示两个电子只是抽象的符号。

根据量子力学的原理，碳的外层的四个电子在激化时可以分成两个副族；其中一个是S-电子，三个是P-电子。S-电子的电子云密度以球面对称而分布，所以它们的轨道在空间没有特定的方向，P-电子的轨道则有固定的方向，电子云的切面具有“8”字形状，三个这样轨道的方向，相当于直角坐标的三个方向：

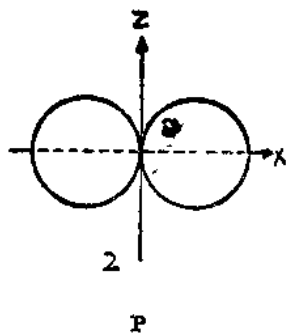
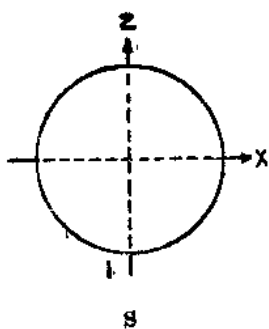


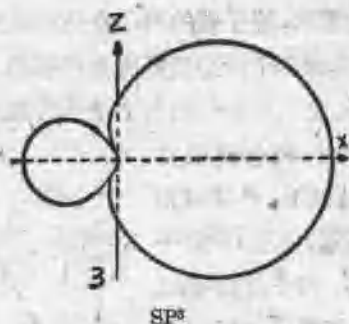
按照这样的看法,似乎碳的四个价是不同的,但从已知的化学和物理的事实,碳的四个价必须是完全相等的。

Van't Hoff 和 Le Bel 根据化学的事实,早就指出碳的四个价不在同一平面上,而必需在空间平均分布,譬如 CH_4 分子可用一个正四面体来表示,碳原子位于正四面体的中心,四个顶点是氢原子,这样四个氢原子都环绕着碳原子,而每一个氢原子对其余三个氢原子都处于完全相同的地位。

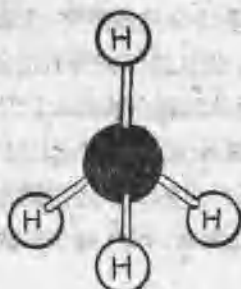


量子力学的进一步计算,也完全符合这些事实,上面说过, S-电子和 P-电子有不同的分布方向,但从最低能量的计算,当碳原子的四个价电子的轨道按照正四面体的轴向排列时,它的位置最稳定。从量子力学的术语来说就是 S-电子和 P-电子发生杂化,生成 SP^3 混合电子,这混合电子所产生的四个定向键之间的角度是 $109^\circ 28'$,也就是相当于正四面体的轴向, SP^3 电子云的形式可表示如下:





在教室中作原子立体概念的示范时，通常用有颜色的木球代表原子，用木棒把它连接起来。一般用黑色球代表碳原子，用黄色球代表氢原子，例如 CH_4 的模型如下：



凯哥米(KeKulé)模型



斯杜尔脱(Stuart)模型

这种模型，只说明原子的相对排列，但并未表示原子的大小和原子间的距离，更没有显示出电子云重叠的情形。较新的模型是斯杜尔脱(Stuart)模型，则已注意到这些问题，譬如 CH_4 的模型有上列的形式。

布特列洛夫结构理论(Бутлеров 1861)

在 1861 年以前，化学家们对于有机化学已得到很多实验资料

料。但他們的研究工作是摸索着进行的，理論远远地落后了。当时唯心的分子結構不可知論占着統治地位。它認為分子沒有一定的構造，只是一种易变的原子堆积。甚至認為我們只应研究有机物的反应。不應該也不可能探知分子本身構造的秘密。这种唯心观点严重地阻碍当时有机化学理論的发展。1861年布氏用他的研究提出了他的分子結構理論。狠狠地打击了分子結構的不可知論。

布氏理論把当时分散的有机知識，成为系統的知識。并預測各种各类物质的存在，这些预言以后一一都被証实。所以說科学的有机化学是从布氏理論提出后才开始的。

布氏有机分子結構理論要点归納如下：

(1) 有机分子的結構理論是单一性的，可以被認識的。所謂分子結構，是指形成有机物質的各个原子都是按照一定的次序相联系着的。每一个原子都有一定的化学亲和力。分子中各原子相互影响，相互結合的状况叫做該分子的結構。物質的物理性質及化学性質，决定于分子的結構，这种結構并可用一个一定的式子来表示。

(2) 結構与性質密切相連的。

这就有可能通过物質的反应(变化)去了解其結構(本質)。这正是辯証唯物論通过事物的变化去了解事物本質原理的具体应用。

布氏理論的产生有其一定的历史背景，同时也有其一定的学术基础及哲学思想基础。

学术方面，是建立在以下一些認識的基础上的。

(1) 碳原子是四价的：

这点在当时接受是很困难的。如 CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 等似乎其中碳原子的价鍵是变动的，但布氏肯定碳是四价的，并用他的理論