



高等学校試用教科書

有机化学

YOUJI HUAXUE

上册

人民教育出版社高教用书編輯部組織選編

人民教育出版社

高等学校試用教科書



有 机 化 学

YOUJI HUAXUE

上 册

人民教育出版社高教用书編輯部組織选編

人 民 教 育 出 版 社

本书是以苏企海等编的有机化学一书(1958年由高等教育出版社出版)为基础,在1961年3月间,经过天津大学覃耀堂、冯海庭、田贵津和姚瑞茹,华东化工学院汪巩,大连工学院周科衍,成都工学院李忠嗣,北京化工学院张露,浙江大学朱耀英和华南化工学院李毓海加以改编而成。最后由天津大学覃耀堂、冯海庭、田贵津和姚瑞茹负责整理。

全书分两册出版,上册内容为绪论及开链化合物,下册包括脂环化合物、芳香族化合物、杂环化合物及元素有机化合物几个部分,分为三十一章。

本书可作高等工业学校化工类专业有机化学课程的试用教科书,也可供其他有关专业师生参考。

有 机 化 学

上 册

人民教育出版社高教用书编辑部组织选编

北京市书刊出版业营业登记出字第2号

人民教育出版社出版(北京景山东街)

京华印书局印装

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

统一书号 K 13010·953 开本 787×1092 1/16 印张 14 1/8

字数 321,000 印数 32,001—50,000 定价 (6) 1.10

1961年7月第1版 1962年4月北京第4次印刷

上册目录

結論	1
§ 0-1. 有机化学的研究对象和发展簡史	1
§ 0-2. 有机化合物的结构理論	3
(1) 结构理論产生以前有机化学中理論概念的状况	
(2) 布特列洛夫的化学结构理論	
(3) 结构理論的发展	
(4) 共价鍵的本性	
§ 0-3. 近年来我国有机化学及有机工业的成就和发展	11
§ 0-4. 有机化学在国民經济中的重要性	13
§ 0-5. 有机化合物的来源	13
§ 0-6. 有机化合物的特性	14
§ 0-7. 研究有机化合物的一般程序	14
§ 0-8. 有机化合物的分类	15
第一章 烷烴	17
§ 1-1. 烷烴的定义、通式和同系列	17
§ 1-2. 烷烴的同分异构	18
§ 1-3. 烷烴的命名法	19
(1) 习惯命名法	
(2) 衍生命名法	
(3) 系統命名法	
§ 1-4. 烷烴的天然来源	21
§ 1-5. 烷烴的制法	21
(1) 由不饱和烴加氢	
(2) 从卤烷制备	
(3) 从羧酸盐制备	
§ 1-6. 烷烴的物理性质	23
§ 1-7. 烷烴的化学性质	24
(1) 与卤素作用	
(2) 与硫酰氯作用	
(3) 与硝酸作用	
(4) 氧化	
(5) 异构化	
(6) 热裂	
§ 1-8. 甲烷	27
§ 1-9. 石油	27
(1) 石油和它的重要性	
(2) 石油的分馏	
(3) 汽油的辛烷值	
(4) 石油的热裂	
(5) 合成汽油(人造汽油)	
§ 1-10. 我国的石油工业	31
第二章 烯烴	31

§ 2-1. 烯烴的同分异构和命名法	31
§ 2-2. 双鍵的近代电子概念	33
§ 2-3. 烯烴的制法	35
(1) 由醇类脱水	
(2) 由卤烷去卤化氢	
(3) 由烷烴去氢和热裂	
§ 2-4. 烯烴的物理性质	34
§ 2-5. 烯烴的化学性质	35
(1) 加成反应	
(2) 异构化	
(3) 氧化反应	
(4) 臭氧化反应	
(5) 聚合反应	
(6) 与 CO 和 H ₂ 作用	
§ 2-6. 几个重要的烯烴	40
(1) 乙烯	
(2) 丙烯	
(3) 丁烯	
第三章 炔烴	41
§ 3-1. 叁鍵的近代电子概念	41
§ 3-2. 炔烴的制法	43
(1) 从二卤烷制备	
(2) 从乙炔的烷基化制备	
§ 3-3. 炔烴的物理性质	43
§ 3-4. 炔烴的化学性质	43
(1) 加成反应	
(2) 氧化反应	
(3) 聚合反应	
(4) 异构化	
(5) 金属衍生物的生成	
§ 3-5. 乙炔	43
第四章 二烯烴	48
§ 4-1. 二烯烴的三种类型	48
§ 4-2. 共轭二烯烴的特性	48
(1) 加成反应	
(2) 聚合反应	
§ 4-3. 重要的共轭二烯烴	51
(1) 丁二烯-[1,3]	
(2) 2-甲基丁二烯-[1,3]	
§ 4-4. 天然橡胶	53
(1) 来源	
(2) 生胶	
(3) 硫化	
§ 4-5. 合成橡胶	55

(1) 丁腈橡胶				§ 6-3. 饱和一元醇的物理性质	74
(2) 丁苯橡胶				§ 6-4. 饱和一元醇的化学性质	76
(3) 丁腈橡胶				(1) 与金属作用	
(4) 异丁橡胶				(2) 与卤化磷作用	
(5) 氯丁橡胶				(3) 与羧酸作用	
第五章 烃的卤素衍生物	57			(4) 酯的生成	
(一) 饱和烃的一元卤素衍生物				(5) 去水反应	
§ 5-1. 卤烷的同分异构和命名法	58			(6) 氧化反应	
§ 5-2. 卤烷的制法	59			§ 6-5. 重要的饱和一元醇	79
(1) 由烷烃直接卤化				(1) 甲醇	
(2) 由烯烃加卤化氢				(2) 乙醇	
(3) 由醇制备				(3) 杂醇油	
§ 5-3. 卤烷的物理性质	60			(4) 高级饱和一元醇	
§ 5-4. 卤烷的化学性质	61			(二) 不饱和一元醇	
(1) 置换反应				§ 6-6. 丙烯醇	81
(2) 去卤化氢				(三) 多元醇	
(3) 还原				§ 6-7. 二元醇的制法	82
(4) 与金属作用				(1) 由二卤衍生物制备	
(二) 饱和烃的多卤衍生物				(2) 由卤醇制备	
§ 5-5. 多卤代烷的制法和性质	68			(3) 由烯烃氧化	
§ 5-6. 重要的多卤代烷	67			(4) 由酮还原	
(1) 二碘甲烷				§ 6-8. 二元醇的物理性质	83
(2) 三碘甲烷				§ 6-9. 二元醇的化学性质	83
(3) 三碘甲烷				(1) 去水反应	
(4) 四氯化碳				(2) 氧化反应	
(5) 1,2-二氯乙烷				§ 6-10. 乙二醇	84
(三) 不饱和烃的卤素衍生物				§ 6-11. 丙三醇	85
§ 5-7. 烯烃一卤衍生物的制法和性质	68			(四) 硫醇	
§ 5-8. 双键位置对卤原子活泼度的影响	69			§ 6-12. 硫醇的制法	86
§ 5-9. 重要的不饱和烃卤素衍生物	70			(1) 由氢硫化钾与烷基化剂作用	
(四) 氯烃				(2) 由醇制备	
§ 5-10. 氯化物的制法	71			§ 6-13. 硫醇的性质	87
(1) 烷烃直接氯化				(1) 物理性质	
(2) 烯烃或炔烃加 HCl				(2) 化学性质	
(3) 卤烷与无机氯化物作用				§ 6-14. 重要的硫醇	88
§ 5-11. 氯烃的性质	71			(1) 甲硫醇	
§ 5-12. 重要的氯化物	71			(2) 乙硫醇	
(1) 二氯二氯甲烷				(3) 十二硫醇	
(2) 四氯乙烯				第七章 醚	88
第六章 醇	72			(一) 饱和醚	
(一) 饱和一元醇				§ 7-1. 饱和醚的制法	89
§ 6-1. 饱和一元醇的结构、同分异构和命名	72			(1) 由醇去水	
§ 6-2. 饱和一元醇的制法	73			(2) 由卤烷与醇金属作用	
(1) 由卤烷水解				§ 7-2. 饱和醚的物理性质和化学性质	90
(2) 由烯烃制备				(1) 物理性质	
(3) 由醛或酮还原				(2) 化学性质	
(4) 由酯还原				§ 7-3. 重要的饱和醚	91
(5) 应用格林尼亚试剂合成				(1) 乙醚	
				(2) 异丙醚	

(3) β , β' -二甲氧基二乙醚	
(二) 不饱和醚	
§ 7-4. 乙烯基醚类	92
(1) 烷基乙烯基醚	
(2) 二乙烯基醚	
(三) 环醚	
§ 7-5. 环氧乙烷	92
§ 7-6. 1,4-二氧杂环	94
(四) 硫醚	
§ 7-7. 硫醚的制法和性质	94
(1) 亚砷和砷的生成	
(2) 硫化合物的生成	
§ 7-8. 芥子气	
第八章 醛和酮	95
(一) 饱和醛和酮	
§ 8-1. 饱和醛和酮的同分异构和命名	96
(1) 同分异构	
(2) 命名法	
§ 8-2. 饱和一元醛和酮的制法	98
(1) 由醇制备	
(2) 由炔烃制备	
(3) 由羧酸及其衍生物制备	
(4) 由烯烃与一氧化碳及氢合成	
§ 8-3. 饱和醛和酮的物理性质	98
§ 8-4. 饱和醛和酮的化学性质	99
(1) 简单的加成反应	
(2) 加成后去水	
(3) 氨基氧原子的置换	
(4) α 氢的反应	
(5) 醛的聚合反应	
(6) 氧化反应	
(7) 歧化反应	
(8) 醛的定性检验	
§ 8-5. 重要的饱和醛和酮	107
(1) 甲醛	
(2) 乙醛	
(3) 丙酮	
(4) 丁二酮	
(二) 不饱和醛及酮	
§ 8-6. 重要的不饱和醛及酮	110
(1) 丙烯醛	
(2) 丁烯-2-醛	
(3) 甲基乙烯基酮	
§ 8-7. 烯醇	111
第九章 羧酸	113
(一) 饱和一元羧酸	
§ 9-1. 饱和一元羧酸的制法	114
(1) 氧化法	

(2) 由酯水解	
(3) 用格林尼亚试剂制备	
(4) 由羧酸衍生物制备	
(5) 由烯烃与一氧化碳及水作用	
§ 9-2. 饱和一元羧酸的物理性质	114
§ 9-3. 饱和一元羧酸的化学性质	115
(1) 酸性	
(2) 酐的生成	
(3) 酰卤的生成	
(4) 酯的生成	
(5) 酰胺的生成	
(6) 去羧反应	
(7) 羧酸的还原	
(8) 卤代反应	
§ 9-4. 甲酸	117
§ 9-5. 乙酸	118
(1) 发酵法	
(2) 木材干馏法	
(3) 由乙炔制备	
§ 9-6. 高级饱和一元羧酸	119
(二) 不饱和一元羧酸	
§ 9-7. 丙烯酸	119
§ 9-8. 油酸和其他高级不饱和脂肪酸	120
(1) 油酸(十八烯-[9]-酸)	
(2) 亚油酸(十八烯-[9,12]-酸)	
(3) 亚麻酸(十八烯-[9,12,15]-酸)	
(4) 桐油酸(十八烯-[9,11,13]-酸)	
(三) 饱和二元羧酸	
§ 9-9. 饱和二元羧酸的物理性质和化学性质	121
§ 9-10. 乙二酸	122
§ 9-11. 丙二酸及丙二酸酐	123
§ 9-12. 丁二酸	124
§ 9-13. 己二酸	125
(四) 不饱和二元羧酸	
§ 9-14. 丁烯二酸	126
(1) 反丁烯二酸	
(2) 顺丁烯二酸	
§ 9-15. 顺反异构	127
第十章 羧酸衍生物	128
(一) 酰卤	
§ 10-1. 酰卤的制法	128
(1) 由羧酸与氯化磷作用	
(2) 由羧酸与亚硫酸氯作用	
§ 10-2. 酰卤的性质	129
(1) 水解反应	
(2) 与格林尼亚试剂作用	
(3) 还原反应	
(二) 酐	
§ 10-3. 酐的制法和性质	130

(1) 制法	
(2) 物理性质和化学性质	
§ 10-4. 乙醇	130
(1) 由醋酸和乙炔合成	
(2) 由醋酸和乙醇合成	
(三) 酯	
§ 10-5. 酯化制法	131
(1) 酯化反应	
(2) 由醇与酰化剂作用	
(3) 由羧酸盐制备	
§ 10-6. 酯的性质	132
(1) 水解	
(2) 醇解	
(3) 氨解	
(4) 与格林尼亚试剂作用	
(5) 还原或加氢	
§ 10-7. 原酸酯	133
§ 10-8. 蜡和油脂	133
(1) 蜡	
(2) 油脂的组成和结构	
(3) 油脂的性质	
(4) 油脂的用途	
(四) 酰胺	
§ 10-9. 酰胺的制法	136
(1) 由羧酸衍生物制备	
(2) 由铵盐加热分解	
(3) 由腈水解	
§ 10-10. 酰胺的性质	137
(1) 弱碱性和弱酸性	
(2) 水解	
(3) 脱水反应	
(4) 与亚硝酸作用	
(5) 降解反应	
第十一章 碳酸衍生物	138
§ 11-1. 碳酸及其衍生物	138
(1) 碳酸酐	
(2) 氯甲酸酯	
(3) 氨基甲酸酯	
§ 11-2. 碳酸酯	139
(1) 水解	
(2) 放氮反应	
(3) 盐的生成	
(4) 加热分解	
(5) 脲甲醚树脂的生成	
§ 11-3. 脲	142
(1) 环丙二脲脲	
(2) 尿酸	
§ 11-4. 胍	144
§ 11-5. 含硫的碳酸衍生物	144
(1) 硫脲	

(2) 黄酸和黄酸盐	
第十二章 脂肪族含氮化合物	145
(一) 硝基化合物	
§ 12-1. 硝基化合物的结构	145
§ 12-2. 硝基化合物的分类和命名法	146
§ 12-3. 硝基化合物的制法	146
(1) 烷烃的直接硝化	
(2) 由卤烷与亚硝酸银作用	
§ 12-4. 硝基化合物的物理性质	147
§ 12-5. 硝基化合物的化学性质	148
(1) 与碱的作用	
(2) 还原	
(3) 与亚硝酸的作用	
(4) 与肼或肼缩合	
(5) 伯硝基化合物的水解	
§ 12-6. 硝基甲烷及其衍生物	149
(1) 硝基甲烷	
(2) 三氯代硝基甲烷	
(二) 胺	
§ 12-7. 胺的结构、分类和同分异构	150
§ 12-8. 胺的命名法	151
§ 12-9. 胺的制法	151
(1) 由氨的烷基化作用制备	
(2) 由含氮化合物的还原制备	
(3) 由霍夫曼酰胺降解反应制备	
§ 12-10. 胺的物理性质	153
§ 12-11. 胺的化学性质	153
(1) 碱性	
(2) 与亚硝酸作用	
(3) 与酰化剂作用	
(4) 与醛作用	
(5) 伯胺的异构反应	
§ 12-12. 季铵盐和季铵碱	156
§ 12-13. 二胺	157
(1) 二胺的一般制法和性质	
(2) 已二胺	
(三) 脲和异脲	
§ 12-14. 脲	159
(1) 制法	
(2) 脲的性质	
§ 12-15. 丙烯脲	160
§ 12-16. 异脲	161
(1) 结构和命名	
(2) 制法	
(3) 性质	
(四) 异氰酸酯	
§ 12-17. 异氰酸酯	162
(五) 重氮化合物	
§ 12-18. 重氮甲烷	163

(1) 制法	
(2) 性质	
第十三章 卤代酸	164
§ 13-1. 卤代酸的制法	165
(1) α -卤代酸的制备	
(2) β -和 γ -卤代酸的制备	
(3) ω -卤代酸的制备	
§ 13-2. 卤代酸的性质	166
(1) 酸性	
(2) 水解反应	
§ 13-3. 重要的卤代酸	167
(1) 氯乙酸	
(2) 三氯乙酸	
(3) 氟乙酸	
第十四章 羧基酸·旋光异构	168
(一) 羧基酸	
§ 14-1. 羧基酸的制法	168
(1) 由羧基腈水解	
(2) 由卤代酸水解	
(3) 由烯酸加水	
(4) 由羧基化合物与卤代酸酯作用	
§ 14-2. 羧基酸的物理性质	169
§ 14-3. 羧基酸的化学性质	170
(1) 脱水反应;	
(2) α -羧基酸的分解反应	
§ 14-4. 乳酸	171
§ 14-5. 苹果酸	172
§ 14-6. 酒石酸	172
§ 14-7. 柠檬酸	174
(二) 旋光异构	
§ 14-8. 旋光异构现象	174
§ 14-9. 具有一个不对称碳原子化合物的旋光异构	176
§ 14-10. 具有两个不对称碳原子的旋光异构	178
§ 14-11. 外消旋体的分离	180
§ 14-12. 消旋作用	181
§ 14-13. 不对称合成的概念	181
第十五章 醛酸和酮酸	182
§ 15-1. 乙醛酸	183
§ 15-2. 丙酮酸	183
§ 15-3. 丁酮-[3]-酸	184
§ 15-4. 丁酮-[3]-酸酯	185
(1) 丁酮-[3]-酸酯的制法	
(2) 丁酮-[3]-酸酯的性质及其互变异构现象	
§ 15-5. 丁酮-[3]-酸酯在有机合成上的应用	188
第十六章 碳水化合物	189
(一) 单糖	
§ 16-1. 单糖的结构	190
(1) 葡萄糖的结构	

(2) 果糖的结构	
§ 16-2. 单糖的化学性质	197
(1) 氧化	
(2) 还原	
(3) 与苯肼作用	
(4) 醛糖和酮糖的相互转变	
(5) 糖的增链反应	
(6) 糖的减链反应	
(7) 发酵	
§ 16-3. 重要的单糖	199
(1) 葡萄糖	
(2) 半乳糖	
(3) 果糖	
(二) 式糖	
§ 16-4. 重要的式糖	202
(1) 蔗糖	
(2) 麦芽糖	
(3) 乳糖	
(4) 纤维式糖	
(三) 多糖	
§ 16-5. 多糖己糖	204
(1) 淀粉	
(2) 纤维素	
第十七章 氨基酸和蛋白质	207
(一) 氨基酸	
§ 17-1. 氨基酸的天然来源和制法	207
(1) 蛋白质的水解	
(2) 由卤代酸与氨作用	
(3) 由醛或酮合成	
(4) 醛和丙二酸与氨作用——罗吉昂诺夫法	
§ 17-2. 氨基酸的性质	210
(1) 成盐作用	
(2) 羧基的反应	
(3) 氨基的反应	
(4) 受热的反应	
§ 17-3. 重要的氨基酸	212
(1) 氨基乙酸(甘氨酸)	
(2) 氨基戊二酸(谷氨酸)	
(3) 一些重要的 ω -氨基酸	
(二) 蛋白质	
§ 17-4. 研究蛋白质的意义	213
§ 17-5. 蛋白质的组成和分类	214
(1) 单纯蛋白质	
(2) 结合蛋白质	
§ 17-6. 蛋白质的性质	215
(1) 盐析作用	
(2) 变性作用	
(3) 颜色反应	
(4) 蛋白质的水解作用	
§ 17-7. 蛋白质的结构	218

緒 論

§ 0-1. 有机化学的研究对象和发展簡史

“化学是研究各种物质因数量、成分改变而发生质变的科学。”有机化学是研究有机物质的化学，也就是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。它和其他科学一样也是随着社会生产力的发展和人类对于物质世界的認識的增长而产生并发展起来的一門学科。

古时候，人們为了生活上的需要，在与自然的斗争中和生产劳动的实践中，就早已和有机化学有了接触。在有机物的加工利用方面，我国是世界上最早的国家之一。我国不但有着悠久的历史，而且在文化上是一个光辉灿烂的国家。在几千年以前，我們的祖先就在长期的辛勤劳动中积累了許多宝贵經驗，为人类作出了重大貢獻。下面简单地介紹一些历史上在有机化学方面我国的重大成就：

我国在夏、商时代(公元前 2205—1766 年)已能酿造美酒^①。酿造方法的发明和应用，比世界上其他国家要早得多。欧美各国在酿造方面的发展，是从研究和分析我国的酒药开始的。

天然染料的利用，在周朝时(公元前 1122—247 年)已有高度的发展。根据历史記載，当时設有专门官吏，管理漂染事宜。我国所产的靛藍，在中世紀时由阿拉伯商人大量运銷欧洲。

在西汉时(公元前 206—公元 25 年)，我国人民已发现了煤和石油，并能加以利用。这是人类历史上的重大事件之一。

我国在东汉以前就已发明造纸。东汉和帝时(89—105 年)，蔡倫^②利用树皮、魚网、麻、破布等造成紙張，造纸的技术大为改进。紙的发明，使人类有了记录經驗和傳播知識的优良工具，因而加速了文化的发展。我国的造纸方法，从八世紀起由伊斯兰教徒傳到大馬士革。后来又傳到地中海沿岸。十三世紀傳入法国和欧洲各地。

漆器是我国的特产。在汉朝时已能达到精工細作經久不变的程度。直到今天，对于中国漆的研究，仍为各国科学家所重視。

我国在秦朝时就有关于糖的記載。到了唐朝(618—907 年)已能制成結晶糖。这是制糖工业上的重要成就。

根据可以查考的資料，关于把有机化合物应用在医药方面的記載是很多的。周朝时已用酒作麻醉剂。三国时的名医华佗^③常利用麻醉剂以进行外科手术。各种药草的采用，在我国有着悠久的历史。应该特別指出的，我国明朝时候的药学大师李时珍，对于研究天然药物作出了偉大

(1) 战国策上說：“帝女仪狄作酒，而进于禹，禹飲而甘之曰‘后世必有以酒亡其国者’。遂疏仪狄而絕旨酒”。

(2) 蔡倫，汉朝桂阳人，字敬仲，和帝同中常侍。他总结了当时民間的造纸經驗，把造成的紙獻給皇帝，称为蔡侯紙。所以一般把他当作我国造纸的創始人。

(3) 华佗，东汉譙人，字元化，他是当时著名的医生，善于針灸和施行外科手术，并用酒精等作麻醉剂。他精于药方，丰富了中药的宝库。

的貢獻。他化了多年的精力和時間，寫成一部“本草綱目”。這是世界上部偉大的藥物名著，已翻譯成許多國文字，對於醫學的發展起着巨大的作用。

我們祖先雖然作出这么多的重大貢獻，但是由於長期處於封建統治之下，生產力發展得很慢，許多發明和創造沒有受到重視，因此在一個相當長的年代里，我國的科學處於落後狀態。

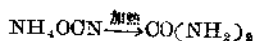
在中世紀時期，由於封建社會的殘酷統治，生產力的低下，和統治者對科學的冷漠，致使在一個相當長的時期，化學知識的增長受着相當的限制。直到十六世紀以後，歐洲開始興起了資本主義，隨着社會生產力的提高，化學的發展進入了新的階段。

十七世紀後半期，化學家把自然界中所有的物質，按照它們的來源分為三大類：來自動物的稱為動物物質，來自植物的稱為植物物質，來自地殼的稱為礦物物質。後來發現，有些物質在動物和植物中都能存在，於是動物物質和植物物質之間的界限開始消除，而把所有存在於生物界的物質統稱為有機物質。由非生物所得的物質，則稱為無機物質。

十八世紀中葉，由於歐洲資本主義國家的工業革命，建立了紡織、食品 and 香料工業，大大的推動了化學及其他科學的發展。到十八世紀末葉，化學家用分析方法研究了大量的有機物質。當時發現一切有機物質都含有碳元素。此外，最常見的還有氫、氧、氮等元素。有機物質似乎由少數的元素所組成^①。這樣，在有機物質與無機物質之間就形成了一個明顯的對比；因為組成無機物質的元素，在當時所知道的已有幾十種之多。

有機化學這個名詞是在 1806 年由貝齊里斯提出來的。貝齊里斯是當時一個有名的化學家。他在研究有機物質的過程中，遇到了許多困難，覺得有機物質不論在組成上或性質上都具有它們的特點。同時又因為當時的有機物質都是從生物中得來，並沒有人能夠在實驗室內製出。因此，貝齊里斯認為：只有生物才能製造有機物質，因為生物具有一種“生命力”。依靠這種“生命力”，便可以進行那些在實驗室內所不能進行的化學反應。化學家在實驗室內雖然能夠製出各種無機物質，但不能製出任何有機物質。貝齊里斯還認為：元素在生物界中所遵守的定律，與它們在非生物界中所遵守的定律是不相同的。他給有機化學下了一個定義：有機化學是“動植物的或在生命力影響下所生成的物質的化學”。顯然，把有機化合物的來源和特性認為是不可思議的“生命力”學說正是反動的唯心觀點在有機化學中的反映。這種反動的學說和當時反動的宗教觀念有着密切的聯繫，以致為當時統治階級所支持，而長期地統治着有機化學，嚴重地阻礙了有機化學的發展。

但是，新的實驗材料證明，生命力量學說是站不住的。1824 年，武勒從無機物質氰與水合成了草酸，而草酸是普遍存在於植物中的有機物質。1828 年，他又從一種稱為氰酸銨的無機物質加熱而得到尿素。



尿素含在哺乳動物的尿里，是一種典型的有機物質。尿素的合成，雖廣泛地引起了化學家的注意，但是由於當時的唯心論者為生命力量學說提出了許多辯護，所以一時還沒有能夠把生命力量學說

① 現在已經知道，有機物質中所含元素的種類是很多的。

完全推翻。

虽然如此,尿素的合成毕竟启发了许多化学家。他们研究了很多有机物质的元素组成之后,便设法进行着合成工作。1845年,柯尔贝合成了醋酸。一向由植物中取得的许多有机酸,如酒石酸、柠檬酸、苹果酸等,在较短的时期内也都用合成方法制造出来了。1854—1860年,贝泰罗合成了脂肪。1861年布特列洛夫合成了糖类物质。

合成这些有机化合物的事实不断出现。加以马克思和恩格斯所创立的辩证唯物主义哲学世界观也在这时开始传播,这便彻底摧毁了流行一时的生命力学说。有机合成的成就和发展的过程也就是唯物主义思想和唯心主义思想进行斗争并取得胜利的过程。随着人类对于物质世界的认识也有了进一步提高,世界是客观的物质世界,是可以为人们在实践过程中认识的;一切正确的认识又都可以在实践活动中得到证实。因此有机物的合成并不需要什么神秘的“生命力”,问题在于如何去创造能够使有机合成实现的条件。大量事实雄辩地说明了有机物与无机物之间没有明显的界限,化学定律对有机物和无机物都同样适用。

在十九世纪六十年代以前,化学家往往只能摸索地进行着有机合成工作,缺乏预见的能力。当时对于所有的实验材料,并没有很好地加以整理;而且由于缺乏比较完善的理论,许多化学现象也无法解释。理论落后于实际,限制了有机化学的进一步发展。因此,当时就要求解决“如何把许多有机化学知识系统化”,并找出一个既能说明已知事实又能对工作起指导作用的理论。直到1861年俄国化学家布特列洛夫批判地接受了过去的理论,建立起有机化学结构理论,才奠定了有机化学的理论基础,使有机化学的发展走上了正确的道路。

以后,在有机化学结构理论方面,出现了一些不正确的学说。在资本主义国家里比较广泛流传的就是英果德底“中介论”和鲍林底“共振论”。这两种学说的本质是一样,没有从客观实际出发,而“共振论”是想借量子力学之助来解释分子结构,结果都导致错误的结论。

§ 0-2. 有机化合物的结构理论

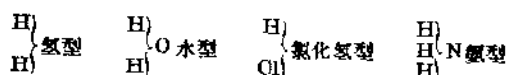
(1) 结构理论产生以前有机化学中理论概念的状况 十九世纪中叶,有机化学中已经积累了大量的实际材料,但是从这些实际材料中还没有概括出一个系统的理论概念。已有的理论观点都带着片面性,不能解释很多现象,更不能预见新的事实和现象。理论的落后成了科学发展的障碍。

十九世纪初叶产生的基团论,可以认为是有机化学中的第一个理论。这个理论认为由几个原子组成的一定的原子团,在反应时从一个化合物转入另一个化合物中而不发生变化。这种原子团称为基团;并且认为基团和一个单独的原子一样,不会发生任何变化。

但是一个接着一个的事实推翻了基团不会发生变化的概念。例如,当时发现醋酸的基团中的三个氢原子能够被氯原子取代。

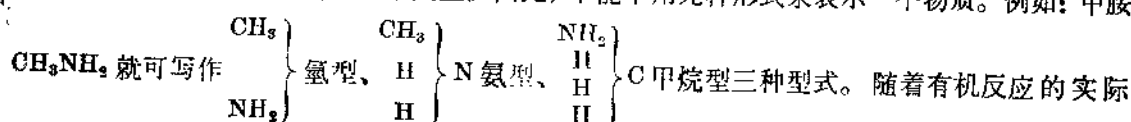
对有机物质进一步研究的结果,提出了类型论。这个理论认为任何有机物质都与一定的无机物质相似;如果把无机物质中的原子用有机原子团代替,就能得到同一类型的有机物质。类型

論的創立者熱拉爾把有機物質分成為：



四類。後來凱庫列又提出 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} \left\{ \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{C 甲烷型}$ 。屬於同一類型的有機物質在組成和性質上都與作為這

個類型基礎的無機物質相似。對有機物質的反應進行詳細的研究以後，發現很多有機物質不僅屬於一個類型，而且可以屬於幾個類型。因此，不能不用幾種形式來表示一個物質。例如：甲胺



隨着有機反應的實際材料的積累，類型論不但不再能預測什麼，而且連解釋什麼也不行了。熱拉爾在創立類型論時只考慮到化合物的組成，而沒有考慮到判斷分子內部構造的可能性。這是該理論的原則性錯誤。熱拉爾認為：不可能根據化合物的性質來判斷它的結構，因為只有在物質發生化學變化時才表現出化學性質來，所以化學符號只能表示物質的過去和未來；同一物質可以通過一個以上的化學變化來得到，因此化學反應不能指明分子中原子的排列情況，只能說明分子中原子的數量關係。

基團論和類型論說明了一個事實：當時化學家對分子的概念是模糊不清的。因此，已知的很多反應，只給人一種印象，那就是化學物質有極大的易變性。化學家接受了分子是由原子組成的概念，但是分子內原子的結合方式都不能肯定，熱拉爾更認為化合物的結構是不可知的。

理論概念的混亂情況，嚴重地阻礙着化學科學的發展。武勒十分形象地表達了當時化學家的心情。他寫道：“現代的有機化學簡直使任何人都要迷惘。我覺得，它是一個充滿着奇怪事物的叢密森林，濃密得沒有出路、沒有盡頭，使人不敢穿過它。”

當時迫切需要解決的一個問題是：物質的分子究竟是由原子雜亂無章地堆積起來的，還是具有一定的結合方式、一定的結構。

1852年，富蘭克蘭提出了關於化合價的概念，在說明元素的化學親和力方面有着很大的貢獻。可是，如果把化合價的概念應用於有機化合物時，卻產生了一些問題。例如，在下列幾個相似的化合物中，不僅每一個化合物中碳的化合價都不相同，而且在大多數情況下，它們還是小數。這是與化合價的概念不相符合的。

化 合 物	甲 烷	乙 烷	丙 烷	丁 烷	戊 烷
分 子 式	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}
碳的化合價	4	3	$2\frac{2}{3}$	$2\frac{1}{2}$	$2\frac{2}{5}$

1857年，凱庫列指出碳是四價的元素。1858年，凱庫列和柯柏分別說明了關於碳原子的一個重要性質，即碳原子能夠彼此互相聯結成為碳鏈。這些觀念的提出，對於研究有機化合物的分子結構，具有非常重要的意義。化合價的發現直接使人們想到分子具有一定的結構，至於怎樣確定分子的結構仍然是不清楚的。

(2) 布特列洛夫的化學結構理論 結構理論的提出是有機化學發展中本質上的一個新階

段,同时也是在此以前的全部有机化学发展的总结。布特列洛夫重新分析了已有的实际资料,批判地接受了已有的理论概念,提出了化学结构理论。

化学结构理论承认分子中基团的存在,但是否认基团特别稳固、不会发生变化的观点;布特列洛夫对于同类型的化合物具有相同类型反应这一论点,给以极大的重视,但是与类型论相反,他认为类型反应正是分子中原子有一定的结合方式的结果。

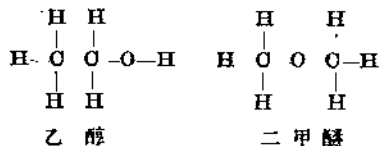
1861年布特列洛夫发表了“论物质的化学结构”一文,第一次表达了结构理论的基本思想。

布特列洛夫的化学结构理论,包含着下列几个主要内容:

(甲) 化学结构的概念 布特列洛夫这样写道:“从这样的思想出发:物体成分中的每一个化学原子,都参与物体的组成,并且在其中以一定数量的从属于它的化学力(亲和力)作用着,我把这种力的作用的分布叫做化学结构;由于这种分布而使化学原子直接或间接地相互影响,结合而成化学质点^①”。

他以原子和分子的客观存在为出发点,认为分子并不是许多原子的简单堆积,而是由各原子依一定的分布次序,借化学力而互相结合起来的体系。一定数量的化学力就是指原子的化合价,各原子是通过它们的化合价而互相结合的。

布特列洛夫的化学结构理论,对于不同化合物具有同一分子式的问题,能够有了圆满的解释。乙醇和二甲醚虽然具有同一分子式 C_2H_6O ,但是由于原子在分子中的分布次序不同,而构成了不同的化合物。



分子组成相同而结构不同的现象,称为同分异构现象。具有同一分子式的各种化合物则互为异构体。同分异构现象在有机化学中极为普遍,是有机化合物数目繁多的主要原因之一。

(乙) 性质与结构的依赖关系 化合物的性质与它的元素组成有关,这一点是毫无疑问的。但是在组成上相同而结构上不同的两个化合物,如上述的乙醇和二甲醚,它们的性质也有显著的差异。由此可见,分子的性质不仅依赖于它的元素组成,而且还依赖于它的化学结构。布特列洛夫很明显地指出了这个关键,他说:“复杂质点的化学性质,决定于其元素组成部分的性质、数量和化学结构”。因此,当研究任何有机化合物时,不仅要知道它所含原子的种类和数量,还必须知道这些原子是以怎样的次序相结合的。分子的化学结构不同,便引起了性质上的差异。因此,我们可以从分子的化学结构去了解或预测它的许多化学性质;反过来,也可以从对于化学性质的研究,去确定分子的化学结构。

从这里还可以得出这样的结论:一个化合物只能有一个化学结构。因为即使是在组成上相同的化合物,如果它们的结构不同,就成为具有不同性质的不同化合物了。一个化合物具有一个结构,是布特列洛夫一再强调的。

^① 化学质点是指分子而言。

(丙) 分子中原子間的相互影响 从前面的乙醇和二甲醚的例子中, 已經明显地說明了化学性质依赖于化学结构这一事实。但是, 很自然地就会引起了这样一个問題: 异构体既由同样和同数的原子所組成, 那末为什么当化学结构改变时, 化学性质也就随着改变呢? 布特列洛夫在他的结构理論中回答了這個問題。他指出了分子中原子間相互影响的重要性。

分子中的各原子并不是孤立存在的, 而是在一定的化学结构中相互联系相互影响着的。它們往往由于受着其他原子的影响, 而改变了自己的性质。如果我們把 HCl 、 H_2O 、 NH_3 、 CH_4 等分子中氢原子的性质作一比較, 就很容易看出, 在这些化合物中, 与氢相連的那些原子都影响着氢原子的化学性质。在复杂的有机化合物中, 原子間的相互影响, 与原子的排列次序有关; 也就是說, 与分子的化学结构有关。分子的结构不同, 即使所含原子的种类和数目都一样, 但是由于原子相互影响所产生的性质是不相同的。

很多事实說明, 不仅直接相連的原子能够相互影响, 不直接相連的原子, 在某种程度上也能相互影响。原子間相互影响的結果, 分子的性质便不可能是各原子性质的簡單总和, 而是产生了符合于化学结构的新的性质。

布特列洛夫的结构理論, 使人們更深入地認識了关于分子内部的情况。它把有机化学从迷途中引导出来, 使这門科学轉上了新的軌道。结构理論不但解决了过去所不能解決的問題, 并且为有机化学的发展指出了正确的方向。这个理論在預測化合物的性质和异构体的数目方面, 都得到了事实的支持。这个理論使人們有可能按照預定的方向, 有目标地进行新的合成工作, 布特列洛夫根据自己的理論合成了叔丁醇。理論与实际的密切結合, 是结构理論的基本特点。

结构理論的建立, 奠定了有机化学的理論基础。它在有机化学和有机化学工业中起着光辉的指导作用, 促进了有机化学和有机化学工业的迅速发展。

结构理論的建立, 使有机化学的分类成为可能。数日龐大的有机化合物, 被納入了严整的系統。

结构理論由于具有唯物主义基础, 因而正确地反映了自然規律; 这也是在生产不断发展的过程中理論本身能够得到充实和丰富, 因而不断发展的原因。

(3) 结构理論的发展 自从化学结构理論发表到现在, 已經一百年了。在这段时期中, 随着自然科学的迅速发展, 结构理論经历了复杂的发展道路。有机化学的理論内容, 被許多新的概念充实起来了。对于分子结构的認識, 也变得愈来愈深入和明确了。

(甲) 碳原子的正四面体学說 布特列洛夫认为: 原子在分子中有着它們的空間配置。他預言了測定原子空間配置的可能性。但是他並沒有具体說明, 在分子中原子的空間配置究竟是怎样的。1874年, 范霍夫和列貝尔同时提出了碳原子的正四面体学說。根据这个学說, 碳原子可以用正四面体模型来表示。碳原子位于正四面体的中心, 它的四个价对称地分布在碳原子的周圍, 从正四面体中心指向四个頂点。根据几何学的計算, 在碳的四个价之間, 彼此互成 $109^\circ 28'$ 的夹角。由此可以看出, 碳原子的四个价并不在同一个平面內, 每一个价与其他三个价的关系是完全一样的; 換句話說, 碳原子的四价是相等的。

关于碳原子的正四面体結構, 近代利用物理方法的研究加以証实了。碳原子正四面体学說

的建立,对于进一步认识有机化合物的分子结构,提供了非常宝贵的条件。在这个基础上,建立和发展了关于研究分子空间结构的立体化学。

(乙) 化合价的电子学说 随着有机化学的进展,化学家逐渐感觉到,经典结构理论已经显得不够完善了。因为在经典结构理论中,并没有说明为什么原子能通过它们的化合价而互相结合,也没有说明分子中原子间相互影响的具体情况和相对强度。所有这些问题,都要求对于化合价的概念能够作更深入的了解。

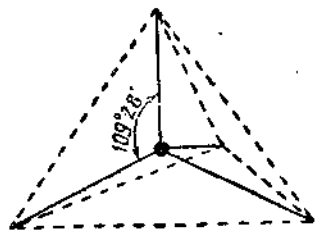
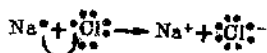


图 0-1. 碳原子的正四面体结构。

1869年,门捷列夫发表了元素周期律,为揭露元素的原子结构开辟了道路。在十九世纪末叶,由于电子的发现,在周期律的基础上建立了原子结构理论,确定了原子的性质对于原子结构的依赖关系。有了对原子结构的认识,化合价就可以很明白地由原子结构来说明。在二十世纪初叶,建立了化合价的电子学说。

大家知道,原子的化学行为主要是决定于价电子的分布状态。每个原子都有使自己的价电子层成为具有八个(或两个)电子的趋势,因为这样的价电子层是最稳定的。1916年,柯塞尔从电子观念出发,解释了离子化合物的生成。例如,当钠原子与氯原子结合时,在它们之间发生了价电子的完全转移;钠原子失去一个价电子而成为钠离子,氯原子则获取这个价电子而成为氯离子:

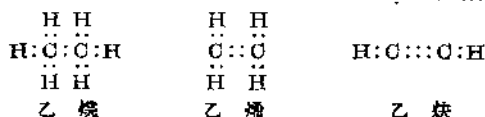


所生成的带有相反电荷的两种离子,由于静电的吸引力而互相结合成为氯化钠晶体。

一般说来,两个原子的电负性相差愈大,在它们之间发生电子的转移也愈容易。由电子转移所实现的化合价称为电价,亦称离子价。一原子的离子价是根据它所失去或获取电子的数目来决定的。由离子价所形成的化学键称为离子键,离子键实际上表示着离子间的静电吸引力。

离子间的吸引力比普通分子间的吸引力要大得多,因此,离子化合物一般具有较高的熔点。离子能因电离作用而游离存在。离子化合物的反应实际上是离子间的反应,往往能在瞬息间完成。

碳原子位于周期表的中央,离子化的趋势很小;因此,它常常由另一种方式与其他原子结合。这种方式是:由两个原子各自供给相等数目的价电子,作为双方原子所共享,而使每个原子都能达到它的稳定结构。共享电子与双方原子核相互吸引,使两原子联结起来。例如,

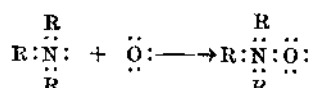


由电子共享方式所实现的化合价称为共价。共价的概念是在1916年由路易斯提出的。一原子的共价,根据它在共享电子中所供给的电子数目来决定。由共价所形成的化学键称为共价键。

电子的共享是通过电子配对的形式来实现的^①。由一对共享电子所形成的键称为共价单键,由两对或三对共享电子所形成的键,则分别称为双键或叁键。如果用一根短线来代替一对共享电子,那末上列各式就可以变成普通结构式了。

碳原子是有机化合物的骨架,所以在有机化合物中出现的多半是共价键。有机化合物分子中原子通过共享电子互相结合,因而大部分有机化合物不发生电离作用,它们的反应通常是由分子互相撞击而引起的^②,所以需要较长的反应时间。增加温度能增加分子的撞击次数,可以提高反应的速度。有机化合物的分子依靠范德华力组成分子晶体,而无机化合物则是离子晶体,因此有机化合物的熔点比无机化合物低。

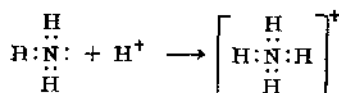
在某些化合物中,还常常遇到这样一种情况:两原子间的一对共享电子,系由其中一个原子所单独供给。这是共价的一种特殊形式,通常把它叫做配价。由配价所形成的化学键称为配价键。配价的实现,必须具备以下的条件:一原子至少含有一对未共享电子,另一原子则须具有接受一对电子的能力。由一方供给一对电子,作为双方所共享,而使它们结合起来。例如,有一种称为叔胺的氧化物,就是由叔胺(R_3N)与氧通过配价相结合的。



这里的一对共享电子是由氮原子单独供给的。在这种情况下,配价键的两端具有阴阳两极,各带一个单位电荷。上式的产物用普通结构式来表示则为:



右式中的箭头,表示一对共享电子是由氮原子所供给。象这样的键又称为半极性键。不过由配价所形成的键不一定是半极性键。例如,当氢离子通过配价与氨结合生成铵离子时,铵离子中四个N—H键实际上并无区别。原来氢离子的单位阳电荷,已转移到整个铵离子上了。



化合价电子学说的建立,是结构理论发展中的一个重要成就。它说明了化合价的原因和实质,具体地反映出分子中的电子分布情况,揭露了决定分子性质的内在原因。用电子观点来描述分子结构的化学式,称为电子结构式。

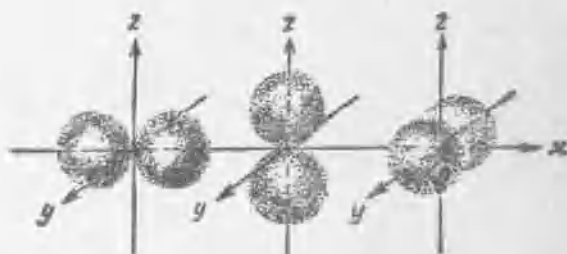
(4) 共价键的本性 虽然,电子结构式比普通结构式又进了一步。但是不可否认的,它还存在着一些缺点。大家知道,电子在原子中是很快地绕核运动着的。把共享电子固定在两个原子之间,完全是一种机械的表示方法,与电子运动的实际情况不符。

① 根据鲍里原理,具有相反自转方向的两个电子才有配对的可能。

② 在反应过程中,有时也能发生类似离子性的反应。

根据量子力学的观点,电子的运动并没有固定的轨道,而是在原子核附近的空間运动着的。运动的范围是由它的量子数来决定。对于飞速运动着的电子,可以把它的电荷看成是蒙在核外的带负电的云,通常称它为电子云。我們很难确定,在某時間內运动着的电子究竟在什么地方。只能考虑它在某处出現的几率。电子最常出現的地方,也就是电子云密度最大的地方。

由于副量子数的不同,电子可以处于 s 、 p 、 d 、 f 等状态。在有机化合物中所含的元素,主要是在周期表的前面两个周期中;因此,比較經常遇到的是 s 电子和 p 电子。 s 电子云呈球形,完全对称地分布在原子核的周圍。 p 电子云则伸展成哑鈴状,它的切面呈“8”字形。由于电子云的相互斥拒,三个 p 电子的长軸互相垂直。

图 0-2. s 电子云。图 0-3. 三个 p 电子云。

按照近代的观念,共价鍵的形成是由于两个原子的电子云发生相互作用相互重叠的结果。电子云的重叠,使两原子之間增加了电子出現的几率,因而在那里就有較大的电子云密度。电子云的重叠程度愈大,所形成的共价鍵也愈牢固。

碳是有机化合物中最重要的元素,首先討論一下关于碳原子的电子組态是完全必要的。碳原子的电子組态 $1s^2 2s^2 2p_x^2$, 在它的四个价电子中,两个是已經配对的 s 电子,另外两个是未配对的 p 电子。



按照这样的情况,那末碳原子应该是二价。因为在共价化合物中,一原子的化合价,是由它所供給的共享电子数目来决定的,也就是说,是由它的未配对的价电子数目来决定的。但是,在大多数場合下,碳原子不是二价而是四价。这样,碳原子的电子組态似乎与它的化学性质发生了矛盾。

↑ 已經配对的两个 s 电子中一个电子轉移到 p 状态上去。这种情况通常称为激化。激化后的碳原子,就是一个四价元素了。这种激化过程需要消耗相当大的能量(161.5 千卡/克分子),能量的来源是在形成四价键的两个新键时(放出 180 千卡/克分子)可以抵得而有余。



但是,在这四个价电子中,一个是 s 电子,三个是 p 电子。当碳原子与其他原子結合时,例如,由一个碳原子与四个氢原子結合而生成甲烷分子时,由于 s 电子与 p 电子的形状不同,所形成的共价鍵也将因此而有所差别。这样的結論显然与事实不符,因为碳原子的四价实际上是相等的。

1931 年,鲍林提出了关于电子云的杂化概念。根据这个概念,当碳原子形成四个共价鍵时,它的四个价电子(一个 s 电子和三个 p 电子)因相互作用而发生了杂化。杂化的结果,碳原子的