

上海第一醫學院

SHANG-HAI DIYI YIXUE YUAN

有机化学讲义

YOUJI HUAXUE JIANGYI

上册



1960年8月第一版(860-6166-2)

有机化学讲义
(上册)

主编：袁 开 基

责任
校对：薛 荥 费 楚 华 曹 华 娟

编次：1960年8月第1次

版次：1960年8月第1次

印次：1960年8月第1次

印数：1 — 450

印刷：上海打字厂印

有机化学讲义目录

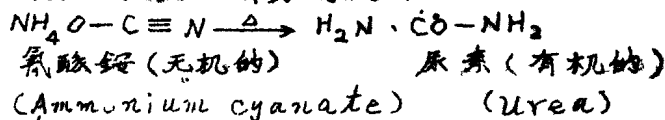
第一章	绪论	1
第二章	饱和烃类	7
第三章	不饱和烃类	19
第四章	卤代烃类	43
第五章	醇类及醚类	53
第六章	醛类与酮类	67
第七章	一元酸类 $R-COOH$ 及其衍生物	90
第八章	胺类、酰胺类、腈类 脒类	103
第九章	多元醇类及二元酸类	118
第十章	取代羧酸	136
第十一章	未饱和烃的衍生物	151
第十二章	乙酰乙酸酯及丙二酸酯	166
第十三章	光学异构	174
第十四章	糖类	184
第十五章	碳酸的衍生物	204
第十六章	含硫的化合物	215

有机化学

第一章 绪论

I. 什么是有机化学：

- (1) 古代的意义：— 十七世纪时将物质分成矿物、植物及动物物质三类：后二者总称为“有机物质”。贝齐留斯认为用人力合成有机物质是不可能的，必然借助于超自然的“生机力”才能制成。俄国的罗蒙诺索夫不是这样想，他以唯物主义的观点来看这问题，他说有机物质是由很小的质点，而且是无机的质点所组成的。1828年 Wöhler 在实验室中用无机物氰酸铵合成了有机物尿素，给“生机力”论者以有力的反击。



- (2) 现代的意义：— 碳化合物的化学

II 有机化合物的特性：

- (1) 无机化合物与有机化合物的比较：

(a) 数量的比较——有机物数目众多，种类繁多，现在研究过的有机物约五六千万种，且每年都在迅速地增加，每年至少一万种以上。

无机物品种较少，每年增加也甚缓。

(b) 反应率的比较——无机物反应快，有机物反应慢，且常伴有副反应。

(c) 一般物理性的比较——无机品一般无一定或较低的熔点如 NaCl，其熔融品或溶液导电，溶于水而不溶于有机溶剂。

有机品则多有熔点或沸点，不导电，且难溶于水，而溶于有机溶剂。

(d) 有机物易燃烧，最后烧成 CO_2 及 H_2O 而尽，无机物大多不能着火也不能烧尽。

- (2) 无机化合物与有机化合物不同的原因：

无机化合物是由离子键(Ionic bonds)相结合，因此为极性化合物(Polar Compounds)。

有机化合物则由共价键(Covalent bond)相结合，因此为非极性化合物(Non-polar Compound)。

(3) 为什么碳原子易成共价键：—

周期表中的元素都有失去或接受电子的倾向，越接近于周期表的左端，失去电子倾向越强。周期表右端的元素极易接受电子。而碳原子正在周期表之中间，取得或失去电子都是困难的。

III. 研究有机化合物的过程：

(1) 提纯——研究某一化合物前的必经手续，除非该物已是纯种的。

(a) 结晶——利用目的物与杂质的溶解度不同，又杂质必为含量较少的成分。

(b) 蒸馏——在精制过程中，沸点可高可低，以达到不变为止。

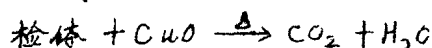
(c) 升华——使固体直接变为气体而后冷凝变为固体的方法。

(d) 色谱分析——利用不同的有机物对某一吸附剂的吸附能力的不同。

(2) 分析——有机分析与无机分析的比较：

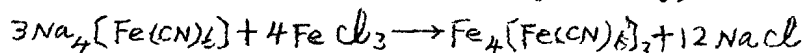
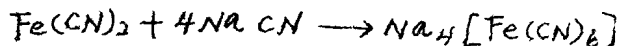
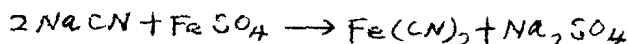
(a) 元素定性分析

1. 碳和氢。



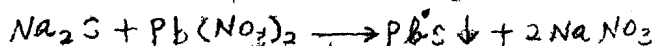
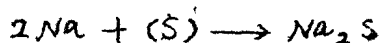
2. 金属钠灼烧试验——可以检出好几种其他常见的元素。

a. 检氮——灼烧或通入热水浸出，滤液加硫酸亚铁及硫酸铁，再用盐酸酸化，若检体含氮会生蓝色。

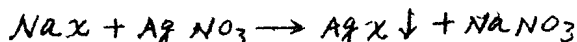
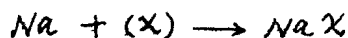


(普鲁士蓝)

b. 检硫——浸出液加乙酸铅或硝酸钡溶液，若检体含硫，有黑色沉淀。



C. 检卤素——浸出液用硝酸酸化后，加硝酸银溶液，若检体含卤素，有白色沉淀。



3. 金属元素的检出——将检体与硝酸钾及碳酸钠一起灼烧，若含磷、砷及金属元素等，则残留的无机物质可用无机定性分析方法检出。

(b) 元素定量分析：

1. 碳和氢——燃烧于一种特别装置的燃烧管，收集所发生的气体中的 CO_2 与 H_2O ，分别定其量而计算得出碳和氢的量。

2. 氮（杜馬氏 Dumas 法）——用氧化铜使检体彻底“燃烧”于 CO_2 气流中，出气通入含 KOH 溶液的量气计内， CO_2 及 H_2O 被吸收，惟氮此时为 N_2 ，故排除 KOH 溶液，从容积可定其量。

3. 卤素和硫（卡里士 Carius 法）——检体与发烟硝酸及硝酸银同热于密封管中（ $250 \sim 300^\circ$ ），若含卤素，生成定的 AgX ，定其量而计算出卤素，若检体同时含硫，则滤去 AgX 后所得的滤液含定量的 H_2SO_4 ，可用硝酸钡定其量而计算出硫的含量。

(c) 微量分析——在近代有机化学中的用处很大，一般只须几个毫克。

IV. 元素定量测定后的计算——实验式与分子式

(1) 设某一有机化合物，其分子组成为 C_2H_6O ，那末其分析结果及事后推算，概见下表。

元素	百分率	原子量	原子比	原子之比
碳	$52.18 \div$	12	$= 4.35$	$4.35 \div 2.17 = 2$
氢	$13.04 \div$	1	$= 13.04$	$13.04 \div 2.17 = 6$
氧	$34.78 \div$	16	$= 2.17$	$2.17 \div 2.17 = 1$

∴ 实验式 = C_2H_6O ……只告知分子中各种原子的相对数目。

从分子量的测定，乃知分子式亦 = C_2H_6O 。

(2) 如何测定分子量

(a) 从蒸气的密度

(b) 从冰点的降低或沸点的升高。

(3) 有时“原子之比”未直接得出整数，则可以最小数乘之，

使成整数而求得实验式，例如：

(a) $C_7H_3O_3$ 的分子量 = 135，其中

$$\left. \begin{aligned} C &= \frac{12 \times 7}{135} = 62.3\% (\div 12) = 5.18 \\ H &= \frac{1 \times 3}{135} = 2.2\% (\div 1) = 2.20 \\ O &= \frac{16 \times 3}{135} = 35.5\% (\div 16) = 2.20 \end{aligned} \right\} \text{原子比}$$

$$\frac{5.18}{2.2} = 2.36 (\times 3) = 7$$

$$\frac{2.2}{2.2} = 1 (\times 3) = 3 \quad \therefore C_7H_3O_3$$

$$\frac{2.2}{2.2} = 1 (\times 3) = 3$$

不是整数 是整数

(b) $C_7H_3O_4$ 的分子量是 151，其中

$$C = \frac{12 \times 7}{151} = 55.7\% (\div 12) = 4.65 (\div 2) = 2.33 (\times 3) = 7$$

$$H = \frac{1 \times 3}{151} = 2.0\% (\div 1) = 2.0 (\div 2) = 1.0 (\times 3) = 3$$

$$O = \frac{16 \times 3}{151} = 42.3\% (\div 16) = 2.65 (\div 2) = 1.33 (\times 3) = 4$$

$$\therefore C_7H_3O_4$$

V. 结构的测定——较困难的一项工作，有时构成某些方面有机化学的主要部门。

VI. 有机结构理论的发展

(1) Kekule 和 Couper 的结论 (1857)

(a) 碳原子是四价的且是相等的四价，

(b) 碳原子之间可以结成一个链。

(2) 布特列洛夫的学说 (1861)——但 Kekule 和 Couper 对于整个化学结构学说还没有合乎近代现代的想法，例如 Kekule 以为在化合物起反应时须整个的结合改变，因而分子的结构是无法测定的，布氏所提出的新的结构学说，为有机化学的发展奠定了有利的基础。

(a) 布氏结构学说之要点：

1. 分子中各原子有着一定的排列顺序。

- a. 每一化合物只能有一个合理的化学式，这化学式是可知的，纵然一时还不知道——世界的可认识性。
- b. 分子的化学性质取决于它的成分（即原子）的性质、数量和化学结构，所以研究分子性质，必可得出分子的结构，反之，根据分子结构也能推知它的性质事物和现象的普遍联系和相互制约。
- c. 分子及分子中原子是处于运动平衡状态，运动和发展是自然界和社会的普遍规律。

2. 分子的各原子间有着相互的影响。

(b) 布氏学说的重大意义：

1. 奠定了合成的基础。
2. 鼓励了研究有机化学的信心。
3. 说明唯物辩证法的伟大。

VII. 碳原子的立体观念：

(1) Vant Hoff 及 Le Bel 模型

(2) Stuart 模型

VIII. 键的物理意义。

IX. 键的几种性能：

- (1) 键长。
- (2) 键能。
- (3) 键的极化。

X. 结构式的写法——经典式与电子式。

XI. 有机化学的展望：

- (1) 有关工农业的。
- (2) 有关医药甚至生命的键的。
- (3) 直接的应用与累积的知识

XII. 近代有机化学的特征：

- (1) 阐明反应机制有了初步萌芽。
- (2) 高分子化学的兴起与发展。
- (3) 天然产物的研究得到大大的发展。
- (4) 物理方法的应用。

XIII. 有机化学的本质及其合理的学习方法：

- (1) 具体的事实很多，且许多尚不能上升到理论。
- (2) 所以应注意基本概念与基本原理，且须不断照顾具体事实。
- (3) 有机化学为基础课程故应考虑其深度与广度。

XIV. 怎样去找具体资料：

- (1) 有机化学资料极多，各国文字都有，要能独立翻阅参考书，所以外文是很重要的。
- (2) 一般书籍都是不全面的，只是各有重点。
- (3) 科学杂志上的论文，是一切知识的原始来源，但分散而不

易查阅。

(4) 因此查阅化学文摘非常重要。

(5) 介绍二部经典参考书——Beilstein与Elsevier。

IV 本课程内容的分类：

(1) 开链脂肪族化合物。

(2) 芳香族化合物。

(3) 环型脂肪族化合物。

(4) “芳”杂环型化合物。

第二章 饱和烃类(烷属烃类)

I. 饱和烃的定义和通式:

凡只含有碳和氢两种元素的有机化合物都称为烃, 旧名又叫碳氢化合物。所谓饱和烃即 H 与 C 结合, 达到最高的数字。即 C-C 键或 C-H 间原子价, 都达饱和。

饱和烃的通式: $-C_n H_{2n+2}$ 或 RH

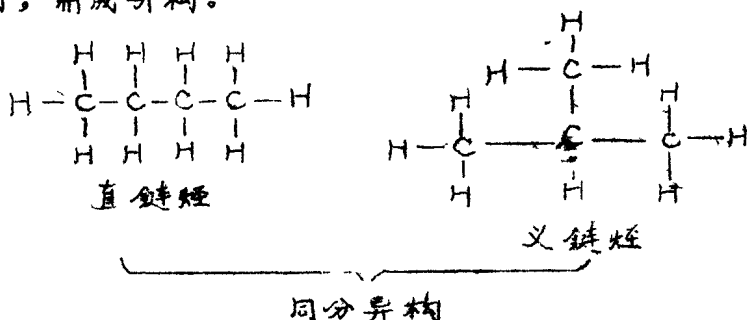
II. 饱和烃的同系物列 (Homologous Series):

符合于上述通式的任何一个烷烃, 它的分子组成与其他烷烃相比, 常差一个或数个 $-CH_2-$ 原子团, 称同系物。也即: 同分子式的相差为 $-CH_2-$ 或其倍数的化合物, 称为同系物。当同系物依次排成一系列时, 称同系物列。

III. 同分异构:

(1) 两种或两种以上的化合物, 其所含原子种类相同, 数目相同, 但结构不同, 称为同分异构。

例如: 二个含有相同数目 C 与 H 的烷烃, 因其结构不同, 而成异构。



直链者曰“正”,

义链者曰“异”。

(2) 由于有同分异构现象的存在, 因此要表明某一化合物不同于其他化合物, 必须用结构式, 单用分子式不足以表明。

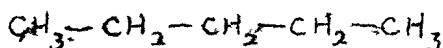
(3) 显然, 随着分子中碳原子数目的增加, 同分异构现象变得愈来愈复杂, 异构体的数目就很快地增加起来, 如下表所示:

烷烃的异构体

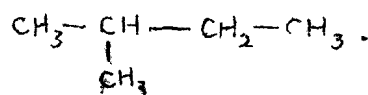
碳原子数	异构体数
4	2
5	3
6	5
7	9
8	18
9	35
10	75

(4) 我们在书写分子的结构式时，为了方便起见，常常采用简化的方式。例如，戊烷的三个异构体可以简化表示如下：

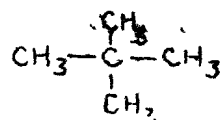
正戊烷



异戊烷



新戊烷



(5) 在上面的这些结构中，我们发现碳原子并不是完全相同的。有的在碳链末端，有的在碳链中间。

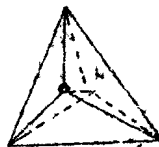
在碳链末端的碳原子，只与一个碳原子相连接，这种碳原子称为伯碳原子。在碳链中间的碳原子，则按照它所连接的碳原子是二个，三个或四个，而分别称为仲碳原子，叔碳原子，或季碳原子。

IV. 碳原子的立体概念：

(1) 和碳原子相连的四个原子或基团，不是在一个平面上而是立体的。

(2) 碳原子的四个价键可用四面体的中心到四面体的四个顶点的线来表之。

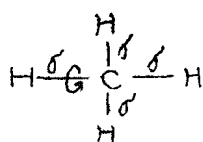
(3) 立体式写起来不便，所以仍以平面写法表示之。



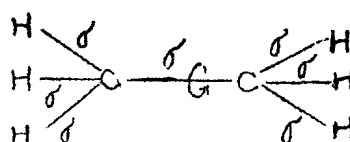
V. 烷烃结构的电子概念：

(1) 在烷烃分子中碳原子的四个价键原子(2s)与(2p)³，经sp³杂化后，造成四个等价的sp³键，它们指向一个正四面体的顶端，所以sp³杂化轨道又称正四面体杂化轨道。四个轨道两两之间的夹角是109°28′。

- (2) C-H键的键能为873 仟卡/克分子, C-C键的键能为586 仟卡/克分子, 所以C-H键较C-C键稳定。
- (3) 在烷烃分子中, 位于C-H或C-C间的电子云具有圆柱形并对称于键轴的运动轨道。这种轨道称为 σ 轨道, 出现于这轨道上的电子称 σ 电子, 由 σ 电子所形成的键就称 σ 键。两个原子间的 σ 键只能有一个, 在烷烃分子中碳与氢, 碳与碳间, 都以 σ 键相互连接的。
- (4) 凡由 σ 键所连结的两个原子或原子团, 可以围绕键轴自由地旋转, 如



甲烷



乙烷

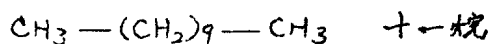
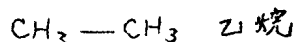
VI 饱和烃的命名法:

(1) 简单的命名:

(a) 都叫烷。

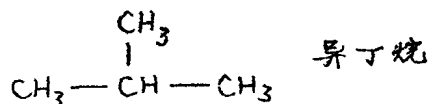
(b) 碳原子在十以内者, 以天干冠于“烷”前, 十以上者冠以数字。

如:



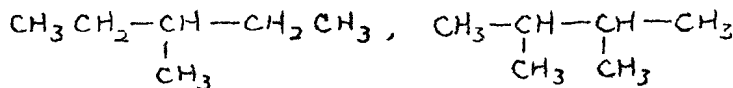
(c) 如有支链者, 则再在前端加一“异”字。

如:



(2) 当作甲烷之衍生物命名:

(a) 由于简单命名不够用, 同一烷可有好几种异构, 如:



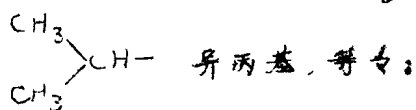
异乙烷

异己烷

因此分辨不出, 故当甲烷衍生物命名之, 较可分辨。

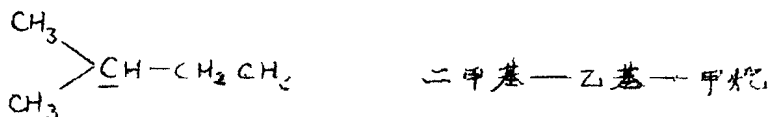
(b) 烷基的意义——即烷烃的一个H去掉后, 遗留之残基称烷基。如: 甲烷 CH_4 , H去掉后, 遗下 CH_3^- 即为甲基, 同样:

H_3-CH_2- 乙基, $CH_3CH_2CH_2-$ 丙基,



总的基通式以 $R-$ 代表之。

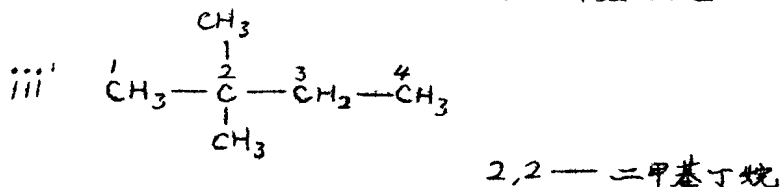
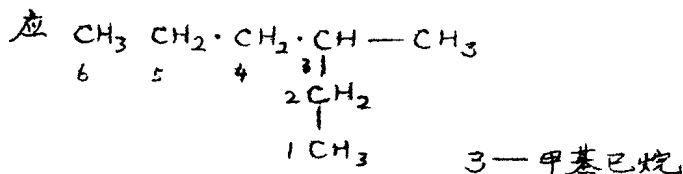
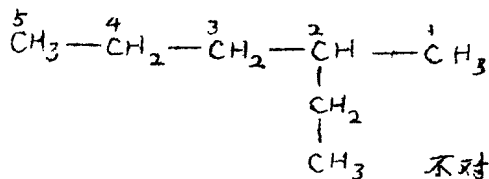
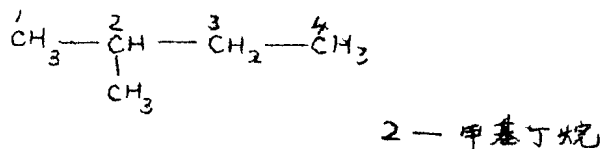
(c) 将取代最多的 C 原子作中心, 然后将联系于其上的烷基一一举出:



(3) 日内瓦命名: 较复杂时可用此法命名。

(a) 选择碳原子最多的直链为主链, 给以适当碳数母烷烃之名, 称为父烷为母体。

(b) 将主链上的 C 原子, 标以 1, 2, 3, 4……等字, 由靠近侧链之一端数起, 把父链标或主链的取代基, 并指出父链的位置:



阿拉伯数字代表位置，中文数字代表基的个数。

VII. 烷烃之制法。

(1) 自天然石油中分离：-

(a) 石油是烃类的很复杂的混合物，通常且杂有氮、硫、氧等有机物，因此分离不是简单之事。

(b) 由于产地不同，各种烃的含量也不同。

石蜡底子 (Paraffin base) 的石油——蒸馏之，最后剩余物是石蜡。过程中产润滑油，及凡士林等。

沥青底子 (Asphaltic base) 石油——蒸馏之，最后剩余物为沥青 (即所谓柏油) 不产润滑油及石蜡。

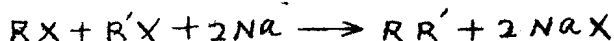
(2) 合成法：-

(a) 伍兹合成法——这个反应是由法国化学家伍兹 (Wurtz) 发现的，因此得名，在有机化学中，常用某一反应的发明人命名，因此有些名字一定要记住。

以钠及两种相同或不同的卤代烷 (即烷烃中之一个 H 被卤素取代者)，一起反应。



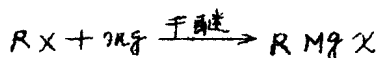
(R = 烷基, X = Cl, Br, I 等)。



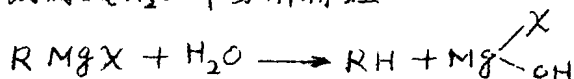
但也会有 R-R, R'-R' 伴生。所以产量不好，且难分离。所以 Wurtz 合成法受到一定限制。

(b) 格氏 (Grignard) 反应：-

制备烷烃的最重要方法之一。当 RX 和 Mg 在干醚中发生反应时，就得格氏试剂 $RMgX$ ：

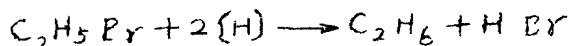


格氏试剂遇 H_2O 即分解得烃



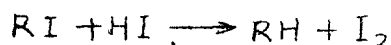
(c) 卤代烷还原：-

(i) 利用方析氢还原



方析氢可由 Zn 与酸，Na 与醇，或钠汞齐与 H_2O ，结合而发生之 [H]

(ii) 碘代烷还可被浓 HI 还原



此法只适用于制高级烷，且必须用碘代烷。

(d) 通过未饱和烃类制之：

未饱和烃为烃类之含不饱和键者，将 H_2 添加于未饱和烃即可制得。（下章将详述）。

VIII 烷烃的性质：

(1) 物理性质：-

(a) 全不溶于水，比重均 < 1 。

(b) $C_1 - C_4$ 的直链烷在室温时为气体， $C_5 - C_{15}$ 为液体， C_{16} 以上是固体。

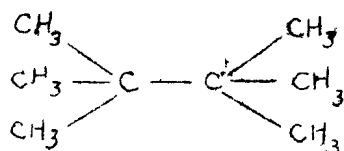
(c) 沸点随分子量增加而升高，十个 C 以上的烷烃之沸点升高很有规则，每增加一个 $-CH_2-$ ，沸点约升 $19^\circ C$ ，但低级烷则不然：增加 $-CH_2-$ 对沸点影响很大，这是因为低级烷，增加 $-CH_2-$ 时，整个分子量增加很大，而在高级的烷中，对于它的分子量影响并不太大。

(d) 碳链分支愈多，沸点也越低。

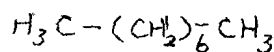
(e) 熔点也随分子量增加而逐渐升高。

直链烷的熔点较支链烷为高。

(f) 对称分子常较不对称的分子熔点高



熔点 $103 - 4^\circ$

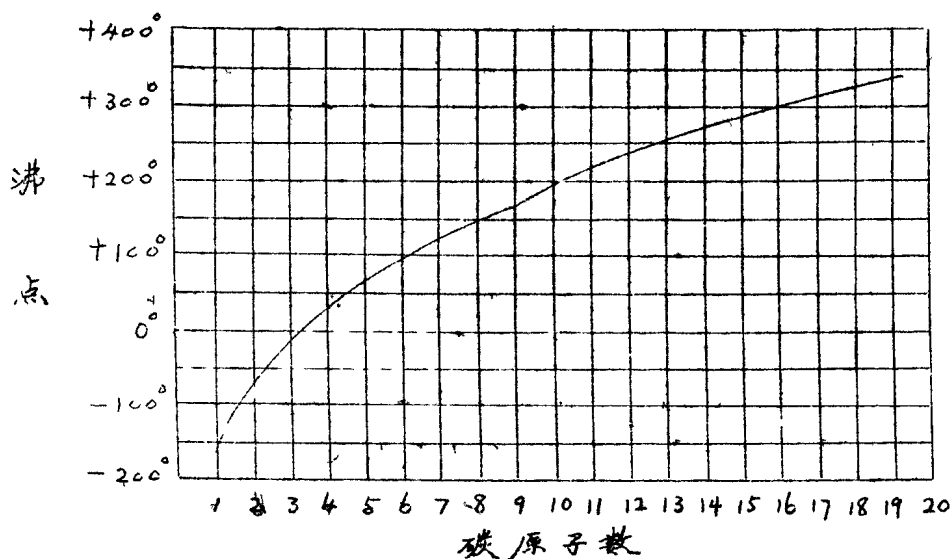


熔点 -56.6

若干种正烷属烃

分子式	名	称	沸 点	熔 点	密度(在20°时)
CH ₄	甲 烷	Methane	-161°	-184°	—
C ₂ H ₆	乙 烷	Ethane	-88°	—	—
C ₃ H ₈	丙 烷	Propane	-45°	—	—
C ₄ H ₁₀	正丁烷	N-butane	+0.6°	—	在0°时 0.601
C ₅ H ₁₂	正戊烷	N-pentane	36°	-140°	0.631
C ₆ H ₁₄	正己烷	N-hexane	69°	-94°	0.658
C ₇ H ₁₆	正庚烷	N-heptane	98°	-90°	0.683
C ₈ H ₁₈	正辛烷	N-octane	126°	-56.6°	0.702
C ₉ H ₂₀	正壬烷	N-nonane	150°	-51°	0.719
C ₁₀ H ₂₂	癸 烷	Decane	174°	-32°	0.747
C ₁₁ H ₂₄	十一烷	undecane	194.5°	-26.5°	0.758
C ₁₂ H ₂₆	十二烷	Dodecane	214-216°	-12°	0.768
C ₁₃ H ₂₈	十三烷	Tridecane	234°	-6.2°	0.757
C ₁₄ H ₃₀	十四烷	Tetradecane	252.5°	5.5°	在熔点时 0.774
C ₁₅ H ₃₂	十五烷	Pentadecane	270.5°	10°	0.776
C ₁₆ H ₃₄	十六烷	Hexadecane	287.5°	18°	0.775
C ₁₇ H ₃₆	十七烷	Heptadecane	303°	22.5°	0.777
C ₁₈ H ₃₈	十八烷	Octadecane	317°	28°	0.777
C ₁₉ H ₄₀	十九烷	Nonadecane	330°	32°	0.777
C ₂₀ H ₄₂	二十烷	Eicosane	305°	36.7°	0.778

在15(毫米)时



异构的戊烷 (C_5H_{12})

名 称	式	沸 点
正 戊 烷	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	36°
二甲基—乙基—甲烷	$(CH_3)_2CHCH_2CH_3$	28°
四甲基甲烷	$(CH_3)_4C$	10°

(2) 化学性质:— 极不活泼, 常需高压, 高温或适当触媒, 才能发生反应:

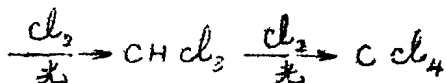
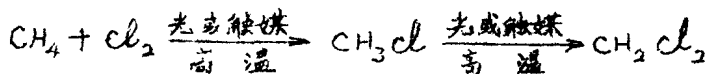
(a) 烷烃的硝化:— 康诺瓦洛夫及马致尼柯夫首先发现烷在 126° 及压力下, 可与稀 HNO_3 作用得硝基化合物,



氢原子被取代的难易, 要看它是与那一种碳原子相连, 普通是按下列次序的

叔 > 仲 > 伯 (取代的困难增加)

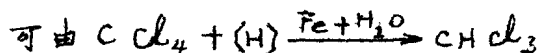
(b) 卤化:— 烷烃和 Cl_2 , Br_2 (I_2 不反应) 在日光或触媒作用下, 发生猛烈反应, 生成卤代烷 (RX) 或多卤代烷, 产品复杂, 是一混合物,



由于无法终止于某步, 因此最后产品复杂, 且不易分离, 故此法在实验室中难得利用, 通过近年来的气相氯化作用的研究证明, 卤代可以停止于一卤代阶段, 因此成为工业制备氯代烷重要方法。

上述反应最后二步的产物 $CHCl_3$ 及 CCl_4 医药上常用到:

$CHCl_3$ — 三氯甲烷, 又名氯仿, 医药上用作麻醉剂, 有机化学上常作溶剂。



CCl_4 — 四氯甲烷, 又名四氯化碳

